

„In meinen früheren Mitteilungen (Sitzungsprotokolle der Abteilung Chemie der Russ. Physik. Chem. Ges. vom 2. Februar, 2. März und 5 April 1906) habe ich darauf hingewiesen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit erstens von dem Verhalten des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes gegeneinander und zweitens von dem Übersättigungsgrade der Lösung abhängig ist. Darum hätte man, wenn man die Kristallisationsfähigkeiten zweier Stoffe miteinander vergleichen wollte, mit Lösungen von demselben Übersättigungsgrade zu operieren und das Lösungsmittel unter Berücksichtigung seiner Wirkungsweise auf die gelösten Stoffe so zu wählen, daß man etwaige Erscheinungen, welche die Kristallisation nur eines einzigen dieser Stoffe verzögern könnten, vermeide.

Diese letzte Bedingung ist übrigens fast nur für sog. reversible Kolloide von Bedeutung.

Wenn man z. B. die Kristallisationsfähigkeit irgendeines irreversiblen anorganischen Kolloids, z. B. des Siliziumhydroxyds, mit einem gut kristallisierenden Salze, z. B. dem NaCl, vergleichen wollte, hätte man gesättigte Lösungen dieser Stoffe anfertigen und dieselben einer langsamen Verdampfung unterwerfen müssen.

Selbstverständlich ist es für die Anfertigung einer nichtgesättigten Lösung von Siliziumhydroxyd wegen der äußerst geringen Löslichkeit dieses Stoffes bequemer, die Umsetzungsreaktion unter Anwendung sehr schwacher Lösungen durchzuführen; um diese Lösung zu übersättigen und derselben frischen Stoff als Ersatz für den für die Kristallbildung verbrauchten zuzuführen, ist es erforderlich, daß eine der reagierenden Lösungen der anderen langsam, aber ununterbrochen zufließe. Es ist klar, daß sich dieses Verfahren im wesentlichen von der langsamen Abdampfung einer gesättigten Lösung nicht unterscheidet.

Hätte man nun das Siliziumhydroxyd unter diesen Bedingungen nicht in der Form von Kristallen erhalten, so könnte man mit Recht auf die Kristallisationsunfähigkeit dieses Stoffes schließen.

Doch zeigt uns die Erfahrung, wie dieses auch auf Grund von mir geäußelter Ansichten über die Abhängigkeit der Kristalli-

sation von dem Übersättigungsgrade zu erwarten war, daß unter diesen Bedingungen das Siliziumhydroxyd in ganz deutlichen Kristallen (Frémy) erhalten wird. Auch wurde ein anderes kristallinisches Kieselsäurehydrat von Doveri (1847) durch langsames Abdampfen einer Siliziumhydroxydlösung in konzentrierter wässriger HCl unter der Glocke einer Luftpumpe erhalten.

Es liegt klar zutage, daß für die Herstellung von Siliziumhydroxyd- und NaCl-Kristallen von denselben Größen, ganz wesentlich verschiedene Zeitperioden anzuwenden wären, weil die in beiden Lösungen vorhandenen Vorräte an Baumaterial für die Kristallbildung ganz verschieden sind, doch würde diese Tatsache uns selbstverständlich nicht zu der Behauptung berechtigen, daß das Siliziumhydroxyd eine geringere Kristallisationsfähigkeit besitzt als das NaCl. Um sich zu enthalten, eine derartige Behauptung zu machen, braucht man sich nur der riesigen SiO_2 -Kristalle, welche in der Natur vorkommen, zu erinnern, und auch der Tatsache, daß eben der Quarz bei hohen Temperaturen (unter Druck) als Bodenkörper in den Kieselerdelösungen auftritt, wie es Schafhäütl (1845) durch Erwärmen von Kieselerde mit Wasser in einem Papinkessel nachgewiesen hat.

Es darf nicht bezweifelt werden, daß man auch das NaCl in Gallertform erhalten könnte, wenn man nur für dasselbe wässrige Lösungen von extremem Übersättigungsgrade herzustellen imstande wäre. Ein passendes Beispiel dazu wäre die in meinem ersten Vortrage beschriebene (Sitzungsprotokoll der Abt. d. Chemie d. Russ. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) Darstellung von CuCl_2 aus übersättigten Benzollösungen.

Für die Bestätigung der hier auseinandergelegten Anschauungen konnte ich mir die Ausführung von Experimenten ersparen, denn es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten über Herstellungsversuche schwer löslicher sog. kolloider und amorpher Stoffe in kristallinischem Zustande; diese Arbeiten sind wohl fast vollkommen in Vergessenheit geraten, denn wie sollte man anders die Tatsache erklären, daß in fast allen Lehrbüchern der Physik und der

Chemie behauptet wird, die Kolloide wären kristallisationsunfähig, wo schon längst sämtliche irreversiblen Kolloide, die in der üblich angeführten Übersicht angegeben werden, in prächtig ausgebildeten Kristallen erhalten worden sind; ich glaube, dies wäre auf den rein empirischen Charakter dieser vorerwähnten Arbeiten und auf die Tatsache, daß diesen Arbeiten eine gemeinschaftliche, dieselben zu einem harmonischen Ganzen verbindende Idee fehlte, zurückzuführen.

Eine allgemeine Herstellungsmethode unlöslicher Stoffe in kristallinischem Zustande wurde von Frémy (1866) in seiner Abhandlung: „Sur un mode général de cristallisation des composés insolubles“ angegeben, doch war die Idee dieser Methode bereits von Macé (1853) geäußert.

Auf diese Weise wurden Hydroxyde von Silizium, Aluminium, Blei, Magnesium, mehrere Sulfide, PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , BaCO_3 , oxalsaures Kalzium, borsaures und chromsaures Barium u. a. Stoffe in prächtig ausgebildeten Kristallen erhalten¹⁾.

Es ist klar, daß man bei Anwendung eines besseren Lösungsmittels oder unter Auswahl einer Herstellungsreaktion für einen gegebenen Stoff, die sehr langsam verläuft, die Gewinnung schöner Kristalle auch von sog. kolloiden und amorphen Stoffen erwarten kann.

Auf diese Weise haben de Schoultzen²⁾ und andere die Kristallisation einer ganzen Reihe von Stoffen: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ usw. verwirklicht. Die übrigen Darstellungsmethoden lasse ich einfach aus, denn sie haben nichts wesentlich Neues beigetragen.

In einer meiner früheren Mitteilungen (Sitzungsprotok. d. Abt. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) habe ich den Gedanken über die Allgemeinheit des kristallinen Zustands der Materie ausgesprochen; jetzt wäre darauf hinzuweisen, daß nicht nur die Verbindungen, sondern auch die Grundstoffe bei ihrem Ausscheiden aus Lösungen in deut-

¹⁾ Macé, C. R. **36**, 825 (1853); Dufet, C. R. **106**, 1238 (1888); Doveri, Ann. Chem. Pharm. (3) **21**, 46 (1847); Payen, Ann. Chem. Pharm. (2) **66**, 49, (1837); Frémy, C. R. **63**, 714 (1866).

²⁾ de Schoultzen, C. R. **101**, 72 (1885); **105**, 1265 (1887); **109**, 266 (1889); **122**, 1427 (1896).

lich-ausgebildeten Kristallen erhalten werden müssen, wenn nur erhebliche Übersättigungen (Hydrosole von Metallen bei deren Erhaltung durch Reduktion) vermieden werden. Dazu ist natürlich erforderlich, daß die Bildungsreaktion des Grundstoffes entweder in äußerst schwachen Lösungen verläuft, oder daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, denn die oben aufgestellte Forderung ist durch diese beiden Faktoren bedingt. Als Beweis dafür kann die Arbeit Awerkiews¹⁾ dienen; dieser Forscher hat Gold, Platin und Eisen in deutlich ausgebildeten Kristallen durch langsame Reduktion von Salzlösungen dieser Metalle erhalten. Bei schneller Reduktion in starken Lösungen, wie ich in einer meiner Mitteilungen (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Physik. Chem. Ges. vom 2. Februar 1906) bereits erwähnt habe, kann das Gold (nach Awerkiews Beobachtungen auch Platin) nicht in deutlichen Kristallen erhalten werden.

Was die Kristallisationsfähigkeit reversibler Kolloide anbelangt, so ist diese Frage in einem meiner Vorträge ausführlich genug behandelt worden (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Physik. Chem. Ges. vom 6. April 1906), und entsprechende Beispiele sowie die Kristallisationsbedingungen dieser Kolloide sind angeführt worden.

Es wäre noch zu bemerken, daß im allgemeinen die Neigung der Stoffe zur Kristallisation aus stark übersättigten Lösungen, in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Verhalten der Stoffe zu dem Lösungsmittel, infolge der auftretenden Assoziation der Teilchen, für verschiedene Stoffe verschieden ist; also nur in diesem Sinne darf man von einer größeren oder kleineren Neigung der Stoffe zur Kristallisation sprechen.

Es ist klar, daß es auch für sog. Kristalloide möglich ist, ein derartiges Lösungsmittel aufzusuchen, daß sich bei gegenseitiger Einwirkung dieses Lösungsmittels und des Stoffes eine zähe, halbfeste Flüssigkeit (übersättigte Lösung) statt des reinen kristallinen Stoffes ausscheiden wird. Entsprechende Beispiele wurden von mir bereits oben angeführt.

¹⁾ Awerkiew, Journ. d. Russ. Chem. Ges. 34, 828.

Ich resümiere: Indem wir die Ausscheidung der Stoffe aus ihren Lösungen unter Beachtung der Bedingung, daß der Übersättigungsgrad möglichst gering sei, ausführen, sind wir imstande, sämtliche Stoffe in der Form von Kristallen herzustellen“ (l. c. 934—937; 1906).

Aus diesem langen Zitat ergibt sich mit voller Klarheit, daß ich in keinem Fall den Begriff von der Kristallisationsfähigkeit der Kolloide mit dem Begriffe von der Kristallinität der Teilchen, aus denen die Kolloide bestehen, verwechselt habe. Zur Anerkennung der Kristallinität der Teilchen, aus welchen die Kolloide bestehen, haben mich erst meine Versuche, welche sehr viel Zeit und Ausdauer in Anspruch genommen haben, gebracht. Erst nachdem ich mich vollkommen davon überzeugt hatte, daß die Teilchen kolloider Lösungen durch Erhöhung des Auflösungsvermögens des Mediums zu deutlichen Mikrokristallen anwachsen, wobei die Geschwindigkeit dieses Wachstums von der Zunahme des Auflösungsvermögens des Mediums abhängig ist, und daß die Teilchen kolloider Niederschläge zwar langsam (wegen der Verunreinigungen), aber immerhin die Übersättigung stark übersättigter Lösung aufheben, erst nachdem und nicht früher habe ich vor der Russischen Chemischen Gesellschaft am 7. September und am 7. Dezember 1906 zwei Vorträge unter den Titeln: „Zur Frage nach der Natur sog. amorpher Niederschläge“¹⁾ und „Zur Frage der Selbständigkeit des kolloiden und des amorphen Zustands“²⁾ gehalten.

In dem Referate des ersten Vortrags (S. 1087) steht folgendes:

„In einer meiner früheren Mitteilungen habe ich bereits darauf hingewiesen, daß eigentlich gar keine Gründe vorhanden sind, den einzelnen Körnern amorpher Niederschläge, welche bei der Reaktion doppelter Umsetzung entstehen, eine Regelrechtigkeit abzusprechen, d. h. dieselben für feste Flüssigkeiten zu halten, denn die Hauptkriterien für die Entscheidung über die Kristallinität eines Stoffes dürften für den gegebenen Fall auf Grund der oben auseinandergelegten Erwägungen unanwendbar sein. Heute kann ich auf Grund der von mir neu erhaltenen experimentellen Daten (einzelne Versuche haben

¹⁾ P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1087 (1906).

²⁾ P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1399 (1906).

von 4—5 Monaten in Anspruch genommen) ganz positiv behaupten, daß die Mehrzahl der amorphen Niederschläge kristallinisch ist, und daß die allerfeinsten dieser Niederschläge Zusammenhäufungen von ultramikroskopischen unterentwickelten Kristallkeimen sind.

Als Hauptbasis für eine derartige Behauptung wurde die Tatsache betrachtet, daß es mir gelungen ist, erstens eine Regelmäßigkeit der Zunahme der Anzahl dieser Kristallkeime und der Verminderung ihrer Größen in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad der Lösungen zu verfolgen, und zweitens das Anwachsen solcher Keime zu zwar sehr feinen, aber immerhin ganz ausgesprochen kristallinen Individuen experimentell zu beweisen.

Eine genauere Beschreibung reserviere ich für eine Abhandlung, welche in kurzer Frist der Redaktion dieses Journals zugesandt wird; hier will ich mich bloß auf allgemeine Schlußfolgerungen beschränken, wobei ich die Bemerkung machen muß, daß die beobachteten Erscheinungen sowohl für Salze wie BaSO_4 wie auch für irreversible Kolloide wie Al(OH)_3 qualitativ vollkommen gleich sind.

Für die letzten ist nur eine bedeutend längere Zeitdauer ihres Kontakts mit Wasser (dem Lösungsmittel) erforderlich, um deutlich-kristallinische Individuen zu erhalten. (Diese Zeitdauer schwankt, je nach dem Übersättigungsgrade, bei welchem die Gallerte erhalten worden ist, zwischen einigen Tagen und einigen Monaten)“ (l. c. 1087—1088, 1906).

Auf Seite 1399 des Referats des zweiten Vortrags steht geschrieben:

„Aus den früheren Mitteilungen kann man schließen, daß der Verfasser, in dem Maße wie ihm neue experimentelle Daten zuzugingen, auf die herrschenden Ansichten in bezug auf den kolloiden und den amorphen Zustand verzichten mußte. Nachdem der Verfasser die Einheitlichkeit der Ursachen und die Allgemeinheit dieser Zustände festgestellt und die Möglichkeit eines Übergangs von Kristallen durch eine Reihe verschiedenartiger Niederschläge zu Gallerten (es wurde eine vollkommene Gelatinierung beobachtet) nachgewiesen hat, kommt er auf Grund seines Studiums der Mikrostruktur und der nachfolgenden Kristallisation dieser Niederschläge zur vollkommenen

Ablehnung der Auffassung kolloider und amorpher Gebilde als besonderer Zustände der Materie. Ebenso verwirft der Verfasser ganz kategorisch die Möglichkeit, diese Niederschläge als feste Flüssigkeiten aufzufassen. Wie bereits mitgeteilt, bestehen Hydrosole und Hydrogele aus zwei Phasen: flüssig-gesättigter Lösung und fest-ultramikroskopischen Kriställchen“ (l. c. 1399; 1906).

Aus diesen Fragmenten meiner im Jahre 1906 gehaltenen Vorträge tritt deutlich hervor, daß ich bei dem Nachweise der Kristallinität der Teilchen kolloidamorpher Bildungen einen langen und mühsamen experimentellen Weg gegangen bin.

Es versteht sich von selbst, daß ein Forscher bei der Ausführung irgendeiner Untersuchung gewisse Leitideen, welche den Verlauf dieser experimentellen Untersuchung nach der einen oder nach der anderen Richtung lenken, haben muß; solche Leitideen habe ich natürlich auch gehabt: das waren bestimmte Vorstellungen von dem Mechanismus des Kristallisationsprozesses. Doch habe ich diese Grundideen erst dann veröffentlicht, als ich mich durch die Erfahrung von ihrer Richtigkeit vollkommen überzeugt hatte; dies wird Ihnen aus dem folgenden Fragmente des Referates meines Vortrags¹⁾ vom 1. Februar 1907 klar werden.

„Die Erfahrung lehrt uns, daß kleinste Massen eines kristallinen Stoffes, deren Größen sogar an der Grenze des mikroskopischen Sehens liegen, nicht imstande sind, bei gegenseitigem Zusammenstoßen ein homogenes kristallinisches Ganzes zu bilden; die Daten der Ultramikroskopie und vergleichende Messungen der Grenzdicken flüssiger und fester Häutchen geben uns die Möglichkeit, den Schluß zu ziehen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle auch ultramikroskopische Massen fester Stoffe nicht imstande sind, durch Vereinigung miteinander große Kristalle zu bilden. Andererseits zeigt uns die Erfahrung unmittelbar, daß aus Lösungen und Flüssigkeiten unter bestimmten Bedingungen Kristalle entstehen und wachsen. Hieraus folgt, daß es gewisse bewegliche Stoffmassen gibt, welche eine vektorielle Kohäsion besitzen, deren Größen außerhalb der Grenzen des ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen, und welche bei ihrer Vereinigung mikro- und makroskopische Kristalle bilden.

¹⁾ P. P. von Weimarn, „Über die Hydrosole“. Journ. Russ. Chem. Ges. 39, 304 (1907).

Das oben Dargelegte bietet die Grundidee, welche mir als Leitfaden bei meinem Studium des kolloiden und des kristalloiden Zustandes, welches ich schon seit mehr als einem Jahre begonnen habe, dienten (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. Nr. 2, 3, 4, 6, 7 und 10 für den Jahrgang 1906).

Diese Erwägungen habe ich in vollem Umfange früher nicht dargelegt; denn dieselben führen unmittelbar, wie es leicht ersichtlich ist, zu dem Schlusse, daß der kolloide und der amorphe Zustand den herrschenden Ansichten zuwider als besondere (selbständige) Zustände der Materie undenkbar sind; zugleich mußte die experimentelle Begründung dieser Erwägungen viel Mühe und Zeit in Anspruch nehmen, und ist in ihren Hauptteilen erst vor kurzem zu Ende gebracht worden.

Diese Erwägungen geben zugleich den Schlüssel zum klaren Verständnis der Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen, des Wachstums größerer Kristalle auf Kosten von kleineren, der Übersättigungs- und Unterkühlungserscheinungen usw.

In einem Referat ist es unmöglich, sich bei diesen Fragen eingehend aufzuhalten, darum werde ich mich mit denselben in einer Mitteilung befassen, welche ich zu machen gedenke, sobald die Mikrophotographien fertiggestellt sind“ (S. 304—305; 1907).

Ich glaube, meine Herren, daß die bereits angeführten Fragmente aus den Referaten meiner Vorträge vor der Russischen Chemischen Gesellschaft im Jahre 1906 mehr als genügend sind, um zu beweisen, daß ich in Wirklichkeit erst dann von der Kristallinität der Teilchen kolloidamorpher Bildungen zu sprechen angefangen habe, als mir meine Erfahrung dazu die nötigen Grundlagen gab.

Was den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands anbelangt, so hängt er natürlich davon gar nicht ab, ob die Teilchen kolloidamorpher Gebilde kristallinisch sind oder nicht.

Für diesen Satz ist nur wesentlich, daß unter gewissen physikalisch-chemischen Niederschlagsbedingungen ein beliebiger Stoff im kolloiden Zustande erhalten wird.

Im Anfang meiner Arbeit bin ich rein induktive Wege gegangen

und begnügte mich mit dem Niederschlagen fester Stoffe in flüssigem Medium; doch später, bereits im Jahre 1906, habe ich auch die deduktive Richtung eingeschlagen und habe meine Schlüsse auf sämtliche Fälle des Niederschlagens von Stoffen, sowohl in gasförmigem wie auch in flüssigen und festen Medien, verallgemeinert, wobei ich auch einige entsprechende Versuche aufstellte.

Aus einigen Zitaten aus den Referaten meiner Vorträge vor der Russischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1906 und die vier ersten Monate 1907 wird Ihnen dieses sofort klar werden.

Der deduktive Weg meiner Untersuchung bestand aus einer theoretischen Analyse des Mechanismus des Niederschlagsprozesses der Stoffe in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrade, welcher seinerseits die Bildungsgeschwindigkeit neuer Phasen im System bedingt.

Im Referate meines Vortrags¹⁾ vom 7. September 1906 unter dem Titel: „Die Übersättigung als Hauptursache des kolloiden Zustands“ steht geschrieben:

„Der Verfasser hat den Einfluß, welchen die Übersättigung auf die Größen und die Zahl der Kristallkeime ausübt, untersucht. Die beobachteten Gesetzmäßigkeiten erlauben zu behaupten, daß eine starke Übersättigung der Hauptgrund der Entstehung des kolloiden Zustands ist, und daß ohne diese, die Entstehung sowohl von Hydrosolen wie auch von Gallerten unlöslicher sowie auch löslicher Verbindungen nicht denkbar ist“ (S. 1088; 1906).

Auch wurden von mir im Referate meines Vortrags vom 7. Dezember 1906 die Schlußfolgerungen über den Bildungsmechanismus kolloider Systeme bei dem Niederschlagen eines festen Stoffs aus flüssiger Lösung auf alle Fälle der Entstehung neuer Phasen verallgemeinert, was aus den folgenden Zeilen ersichtlich ist:

„Neue Phasen erscheinen im allgemeinen ursprünglich in ultramikroskopischem Zustande, was sich besonders bei beträchtlicher Verlaufsgeschwindigkeit des Prozesses bemerken läßt²⁾: z. B. beim Entmischen von Lösungen zweier Flüssigkeiten, bei Reaktionen in gasförmigem Zustande, wobei ein flüssiges Reaktionsprodukt, wie dies noch Tyndall gezeigt

¹⁾ P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. **38**, 1088 (1906).

²⁾ Bei kleinen Geschwindigkeiten entstehen wenige Kondensationszentren, und darum kann man das ultramikroskopische Stadium leicht übersehen.

hat, entsteht, bei rascher Dampfkondensation usw. Der Mangel an vektorialer Kohäsion verleiht diesen Erscheinungen einen eigentümlichen Charakter.

Zuweilen wird die Übersättigung der Lösungen auch damit erklärt, daß die sich ausscheidende Phase ultramikroskopisch ist.

Die oben angeführten Schlußfolgerungen sind nur Einzelfälle des allgemeinen Naturgesetzes, welches mit besonderer Klarheit von Wilhelm Ostwald formuliert wurde und darin besteht, daß ein Stoff anfänglich in unstabilem Zustande, welcher dem ursprünglichen am nächsten steht und den größten Vorrat an freier Energie besitzt, erhalten wird. Darum scheiden sich zuerst feine Tropfen und feine Kriställchen aus, welche durch Destillieren oder durch Auflösen die Oberflächenenergie zu vermindern streben.

Es liegt klar zutage, daß in einzelnen Fällen amorphe Niederschläge aus Kriställchen weniger beständiger Modifikationen bestehen können. Wegen der engen¹⁾ Grenzen eines Referats mußte der Verfasser die übrigen Seiten dieser Frage ohne Beleuchtung lassen“ (S. 1400—1401; 1906).

Daß amorphe Niederschläge aus weniger stabilen Modifikationen des Stoffes bestehen können, habe ich noch in meinem Vortrage vom 6. April 1906 geschrieben:

„Wie z. B. bei $\text{Mn}(\text{CNS})_2$ aus Lösungen von verschiedenen Übersättigungsgraden bei gewöhnlicher Temperatur verschiedene Hydrate mit verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften ausgeschieden werden, ebenso können und müssen

¹⁾ In Wirklichkeit hatte ich mich in diesem Vortrage außerdem noch mit der Frage der gleichen Wirkung der Bildungsgeschwindigkeit neu entstehende flüssiger und fester Phasen auf die Größe der Tropfen und der Kristalle dieser Phasen beschäftigt.

Das oben Gesagte folgt z. B. aus den ersten zehn Zeilen eines meiner Vorträge vom 13. September 1907 (Journ. Russ. Chem. Ges. **39**, 1907, 1155), welche lauten:

„Schon in der Dezembersitzung 1906 hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß der Einfluß der Bildungsgeschwindigkeit einer flüssigen Phase auf die Größe der sie bildenden Tropfen (die Form eines Aggregates individueller kristallinischer Massen beim Übergang von Gas zu Flüssigkeit kommt einer Kugel nahe) genau derselbe ist wie der Einfluß der Bildungsgeschwindigkeit einer festen Phase auf die Größe der sie bildenden Kristalle (ein Aggregat individueller kristallinischer Massen, beim Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen, hat die Gestalt eines Polyeders) . . .“

auch z. B. bei BaSO_4 bei verschiedenen Übersättigungsgraden verschiedene Modifikationen und Polymorphieerscheinungen existieren. Der Unterschied liegt nur daran, daß wir noch keine Mittel kennen, um kristallinische Formen bei sog. amorphen Stoffen festzustellen“ (S. 646; 1906).

Aus diesen Zitaten tritt klar hervor, daß noch gegen Ende 1906 meine Vorstellung von dem kolloiden Zustande sich bedeutend erweiterte und nicht nur die Systeme Flüssigkeit + fester Stoff umfaßte, sondern auch sämtliche Systeme, welche im April—Mai 1907 (Koll.-Zeitschr., Bd. I) Wo. Ostwald in seiner ganz besonders hervorragenden Arbeit: „Über die Systematik der Kolloide“, „disperse Systeme“ nannte.

Ich strebte nach dem Beweise der Allgemeinheit des kolloiden Zustands in dieser weiten Auffassung nicht nur auf induktivem Wege, sondern auch auf deduktivem, durch eine Analyse des Aggregationsprozesses im weiten Sinne des Begriffs.

In dem Referate meiner Mitteilung vom 5. April 1907 unter dem Titel „Emulsionen¹⁾ (Sole) und Lösungen“ bin ich wieder einmal auf den Bildungsmechanismus fester und flüssiger ultramikroskopischer Phasen speziell zurückgekommen; ich werde hier den vollen Text dieses Referats aufführen:

„Der Verfasser spricht über die allgemeinen Herstellungsmethoden der Emulsionen, welche darauf beruhen, daß der Kristallisationsprozeß auf die Weise reguliert wird, daß sich an verschiedenen Punkten der Lösung, voneinander unabhängig, feinste kristallinische Massen bilden, welche sich noch in Bewegung befinden, aber nur sehr schwer sich zu größeren Komplexen vereinigen können.

Weiter erklärt der Verfasser die Erscheinungen der Übersättigung, der Unterkühlung, größerer Löslichkeit und anderer Eigenschaften kleiner Kristalle durch die Verschiedenheiten der Struktur, welche unbedingt zwischen der oberflächigen Zone des Kristalls und seinem Kerne existieren müssen; es versteht sich von selbst, daß die Eigenschaften sehr feiner Kristalle ganz wesentlich von diesen Verschiedenheiten bedingt werden.

¹⁾ Russisch kann man „Kriställchenemulsion“ ebenso wie „Tröpfchenemulsion“ sagen. (S. z. B. Grundzüge der Chemie von Mendelejew.) Als ich diese Mitteilung machte, war mir die Systematik Wo. Ostwalds nicht bekannt, so daß ich die Kolloide nicht in Suspensions- und Emulsionskolloide einteilte.

Die „Sole“ werden von dem Verfasser auf Grund seiner Erfahrung als zweiphasige Systeme angesehen, welche aus in einer denselben gegenüber gesättigten Lösung suspendierten kristallinen Masse bestehen.

Die Größe dieser Kriställchen kann außerhalb der Grenzen der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen, und die Eigenschaften solcher kristallinischer Massen können den Eigenschaften der Teilchen wahrer Lösungen nahe kommen.

Der einzige qualitative Unterschied zwischen feinen Solen praktisch unlöslicher Stoffe und wahren Lösungen besteht nach den Ansichten des Verfassers darin, daß die Stabilität der ersten ausschließlich von der Langsamkeit des Umkristallisationsprozesses (infolge geringer Löslichkeit) bedingt ist, wogegen die Stabilität wahrer Lösungen von diesem Faktor ganz unabhängig ist.

Sol und Lösung stehen zueinander wie Dampf und feiner Nebel. (Die Bildung von Emulsionen in Gasen und von Emulsionen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten fügt sich denselben Gesetzmäßigkeiten¹⁾ wie die Bildung von Emulsionen fester Stoffe in Lösungen. Darum erstrecken sich die allgemeinen Sätze, welche der Verfasser für die letzteren abgeleitet hat, gleichfalls auch auf die ersteren.)

Eine Lösung stellt in ihrem Endzustande, wenn sich in derselben sämtliche scharf auftretenden chemischen Prozesse abgespielt haben, ein System dar, dessen Gleichgewicht von der gegenseitigen Massenwirkung des Lösungsmittels und der Endprodukte chemischer Umwandlungen des gelösten Stoffes bedingt ist.

Unabhängig von seinem Willen²⁾ hat der Verfasser nicht die Möglichkeit seine Mitteilung ausführlicher zu referieren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt“ (S. 619—621; 1907).

Doch wurde der Erweiterung meiner Vorstellungen von dem kolloidem Zustande auch hiermit keine Grenze gestellt; außer den

¹⁾ Vgl. mit dem Zitat aus dem Referate meines Vortrages vom 7. Dezember 1906, und mit der langen Fußnote zu diesem Zitat.

²⁾ Gegen Schluß des Sitzungsprotokolls der Russischen Chemischen Gesellschaft im Dezember 1906 wurde die Regel veröffentlicht, daß ein Referat nicht über 300 Worte enthalten darf; diese Vorschrift hat das Referieren der Vorträge insbesondere von theoretischem Charakter ungemein schwierig gemacht.

kolloiden Systemen, welche durch Aggregation die Dimensionen ihrer Teilchen progressiv vergrößern, habe ich auf zwei neue allgemeine Fälle kolloider Systeme hingewiesen: im ersten Fall vermindern die Systeme im Laufe der Zeit die Größen ihrer Teilchen (siehe das Referat meines Vortrags vom 13. September 1907: „II. Das Lösen und die Lösungen“, A. „Allmählichkeit des Übergangs grobkristallinischer Suspensionen durch Sole zu wahren Lösungen“); im zweiten Fall entstehen die Teilchen an einer Stelle im Medium und zugleich verschwinden sie an einer anderen Stelle (dynamisches Gleichgewicht).

Über diese letzteren Systeme habe ich in meinem Vortrage vor der Russ. Chem. Gesellschaft am 13. September 1907 berichtet; im Referate dieses Vortrags steht folgendes geschrieben¹⁾:

„Unter Beachtung der Tatsache, daß die kinetische Theorie dank den Fortschritten der modernen Kolloidchemie immer mehr und mehr reelle, experimentelle Bestätigung findet, und wenn man sich dessen erinnert, daß sich die Anziehung zwischen den Teilchen auch oberhalb des kritischen Punkts offenbart, kommt man zu dem Schluß, daß die Übergänge flüssig — fest und auch Gas — Flüssigkeit sich auf die Weise vollziehen, daß die Systeme sich eine Unhomogenität aneignen; wie in Gasen, so existieren auch in Flüssigkeiten vor der Erreichung der Temperaturen der Verflüssigung resp. Erstarrung feinste Tropfen und Kristalle; nur wachsen sie deswegen nicht, weil sie an einer Stelle entstehen und zugleich an einer anderen verschwinden usw.“ (39, 1156; 1907).

Ich bin überzeugt, meine Herren, daß, wenn ich mich nur auf meine Arbeiten von September 1905 bis Dezember 1906 stütze, ich vollkommen objektive Daten an der Hand habe, die folgende Schlüsse zu ziehen erlauben:

I. Der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands habe ich einen unvergleichlich weiteren Umfang und reicheren Inhalt gegeben, als es von irgend jemand vor der Publikation meiner Arbeiten ausgeführt wurde.

Der Gedanke van Bemmels, welcher die kolloide Abschei-

¹⁾ Ausführlicher: siehe P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 212—230 (1911).

dung als einen Entmischungsprozeß zweier Flüssigkeiten angesehen hat, die Vermutung Mendelejews, daß die Stoffe bei ihrem Niederschlagen angeblich über ein unbeständiges kolloides Stadium schreiten und schließlich die Schlußfolgerung Müllers, daß der kolloide Zustand verschiedenen Gruppen von Stoffen qualitativ eigen ist, — alle diese Gedanken sind als Bestandteile in meiner Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands, welche viel umfassender ist, inbegriffen.

Wenn ich in meinem Vortrage vom 2. Februar 1906 die Allgemeinheit des kolloiden Zustands mit der Allgemeinheit eines der drei gewöhnlichen Aggregatzustände (gasförmig, flüssig, fest) verglichen habe, so waren in meinen letzteren Vorträgen für dasselbe Jahr diese drei Aggregatzustände schon alle zusammen in der Allgemeinheit des kolloiden Zustands inbegriffen; denn diese Allgemeinheit bezog sich (Dezember 1906) auf die ultramikroskopischen Stadien des Entstehens neuer Phasen (im Jahre 1907 auch des Verschwindens) im allgemeinen.

„Die Entdeckungen,“ sagte der große Gelehrte Laplace, „sind Zusammenstellungen von Ideen (ich würde beifügen und Fakten), welche sich zu verbinden imstande sind, doch bisher voneinander getrennt waren.“

Ich erlaube mir den Anspruch zu erheben, daß ich bei der Entwicklung des Inhalts und des Umfangs der Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands eine solche Entdeckung gemacht habe.

II. Die Idee von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands in einer so weiten Auffassung wurde von mir im Jahre 1906 sowohl auf induktivem (experimentellem) wie auch auf deduktivem Wege (theoretische Analyse der Prozesse der Aggregation und des Lösens) in den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie umgewandelt.

Es ist mir durchaus nicht bekannt, daß irgendeiner der Gelehrten bis 1906 auch nur auf einem einzigen der obenerwähnten Wege (z. B. nur dem deduktiven) den Satz von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie aufgestellt hat.

Darum halte ich mich für berechtigt, meine Prioritätsrechte in dieser Beziehung aufrecht zu erhalten.

¹⁾ Es handelt sich hier natürlich um die Ursache, die die Entstehung der kolloiden und der amorphen Zustände bei der Kristallisation von Stoffen aus Lösungen bedingt.

Ich will jetzt das Referat meines umfangreichen Vortrags „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, welchen ich am 5. April 1907 vor der Abteilung Chemie der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft gehalten habe, anführen; dieses Referat erschien im Journal d. Russ. Chem. Ges. für dasselbe Jahr 1907, S. 619—621. In diesem Referat steht folgendes geschrieben:

„Der Verfasser berichtet den allgemeinen Teil seiner Arbeit und illustriert seine Mitteilung mit Versuchen und Demonstrationen von Mikro- und Ultramikrophotographien, welche die Kristallinität der Struktur sog. amorpher und gallertartiger Stoffe klarlegen.

Auf Grund experimenteller Daten, welche bei dem Studium des Einflusses der Bildungsgeschwindigkeit auf den Kristallisationsprozeß verschiedener Stoffe erhalten wurden (über hundert untersuchter Stoffe), kommt der Verfasser zu den folgenden Hauptschlüssen:

I. Die sog. kolloiden und amorphen Zustände, ebenso wie der kristallinen, sind allgemeine Eigenschaften der Materie.

II. Die kolloiden und amorphen Zustände existieren nicht als besondere Zustände der Materie, sondern sind nur Erscheinungsformen kristallinischer Gebilde.

III. Die grundlegende und zugleich die einzige Ursache der Entstehung sog. kolloider und amorphen Zustände wurzelt ausschließlich in den Richtungen, welche von dem Kristallisationsprozeß angenommen werden, infolge der hohen Werte der relativen Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes im Innern der Lösung wie auch eines anderen Faktors, welcher hauptsächlich von der Zusammensetzung des Stoffes und der Zähigkeit des Mediums, in welchem sich die Kristallisation abspielt, bedingt wird.

IV. Die Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten in konzentrierten Gallerten sind sehr gering, und in einzelnen Fällen sind sie praktisch gleich Null.

V. Die Kristallisationserscheinungen bei Reaktionen in Lösungen werden von denselben Gesetzen regiert wie bei Reaktionen zwischen Gasen, bei denen feste Stoffe gebildet werden.

VI. Durch allerschnellste Bildung eines festen Stoffes aus Gasen, Flüssigkeiten oder Lösungen, sei es durch rasches Sinken des Gas- oder osmotischen Druckes oder der Temperatur, wird einzig und allein ein Zusammenbinden elemen-

tarer kristallinischer Massen zu minimalsten kristallinischen Individuen, welche sich, ohne sich nacheinander zu ordnen, verteilen, erzielt. (Bei der Bildung schwerlöslicher Stoffe infolge von Reaktionen in starken Lösungen und bei der Entstehung eines festen, schwerflüchtigen Körpers, durch gegenseitige Einwirkung von Gasen¹⁾, welche einen hohen Druck haben, findet augenscheinlich für die sich ausscheidenden Stoffe ein rasches Sinken der Drucke (Gas- oder osmotischer Druck) statt. Bei rascher Drucksteigerung gilt für die Kondensation der Dämpfe bis zu festem Zustande dieselbe Gesetzmäßigkeit wie in den übrigen Fällen rascher Bildung fester Stoffe).

VII. Die kristallinische Struktur ist durch die innere Symmetrie des Baues elementarer Stoffmassen bedingt; sie wird beim Übergang in den gasförmig-flüssigen Zustand nicht aufgehoben (doch kann sie Übergänge in andere Symmetriearten erleiden), nur werden die elementaren Massen durch Zuwachs der lebendigen Kraft gezwungen, sich schon nicht mehr parallel zu den entsprechenden Symmetrieelementen zu verschieben. Die Zähigkeit der Lösungen mit großem Gehalt an einem festen Stoff und die Zähigkeit einer Flüssigkeit in der Nähe ihres Erstarrungspunkts werden durch das Bestreben der elementaren Massen bedingt, sich zueinander parallel zu verschieben, wobei dieses Bestreben unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen nicht gewährt werden kann.

VIII. Zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit sowie zwischen einer Flüssigkeit und einem kristallinischen Stoffe müssen die gleichen Verhältnisse und identische Bedingungen des gegenseitigen Übergangs existieren.

Auf Grund des oben Gesagten kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß nicht nur die Kolloide und die Kristalloide keine

¹⁾ Z. B. die Reaktion im gasförmigen Zustand: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$; nebenbei

will ich bemerken, daß der Einfluß der Konzentration (des Druckes) der reagierenden Gase und ihres Feuchtigkeitsgrades auf die Kristallgröße des bei obiger Reaktion entstehenden NH_4Cl -Niederschlages seit 1922 unter meiner Leitung von meinem Schüler T. Hagiwara von quantitativer Seite aus eingehend studiert wird (Laboratorium für physikalische Chemie der Kaiserlichen Universität zu Kyoto; Direktor: Prof. Dr. Y. Osaka).

besonderen Welten der Materie darstellen, sondern auch der gasförmig-flüssige und der kristallinische Zustand ihrem innigsten Wesen nach keine Antithesen sind“ (l. c. 619 bis 621; April 1907).

Meine erste Abhandlung¹⁾ in deutscher Sprache, welche eine kurze und darum keine vollständige Darlegung der Resultate meiner Arbeiten vom September 1906 bis Mai 1907 ist, erschien im September-Heft 1907 der Kolloid-Zeitschrift (2, 76—83; 1907). Aus dieser Abhandlung möchte ich hier drei Zitate anführen, welche deutlich davon sprechen, daß die Entstehung kolloider Lösungen und Niederschläge gar nicht durch chemische Bildungsreaktionen eines schwerlöslichen Stoffes allein, sondern bei allen Mitteln des Niederschlagens eines beliebigen festen Stoffes erzielt wird.

1. „Diese Erscheinung erwies sich als ganz allgemein für die mannigfaltigsten Verbindungen und bei Benutzung beliebiger Hilfsmittel zur Erniedrigung der Löslichkeit der untersuchten Körper“ (78).

2. „Fassen wir nun diese makroskopischen, mikro- und ultramikroskopischen Tatsachen zusammen, so ergibt sich zwingend der Schluß, daß jede beliebige feste Substanz (Element oder Verbindung) sowohl in Form von Solen (kristallinischen Suspensionen) und Gallerten als auch in Form verschiedenartiger Niederschläge, die sich nur durch die verschiedene Größe des kristallinischen Kornes voneinander unterscheiden, erhalten werden kann.

Die oben dargelegten Gesetzmäßigkeiten der Niederschlagsbildungen gelten für jede Art der Kristallisation oder festen Ausscheidung eines Körpers innerhalb der ihn bildenden Lösung d. h. unabhängig im allgemeinen von den Mitteln, welche diese Kristallisation oder Niederschlagsbildung überhaupt hervorrufen“ (80—81).

3. „Diese vier Thesen stellen nur durch das Experiment gewonnene Tatsachen dar und hängen von keinerlei

¹⁾ Die Tatsache selbst, daß von mir der Satz von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes ausgesprochen wurde, wurde schon im Mai 1906 in deutscher Sprache an die Öffentlichkeit gebracht: siehe z. B. Nr. 39 der „Chemiker-Zeitung“ (S. 476) vom 16. 1906; vgl. auch Nr. 61 der „Chemiker-Zeitung“ (S. 746) vom 1. August 1906.

theoretischen Spekulationen ab. Und zwar gelten diese Sätze selbstverständlich nicht nur für eine Kristallisation, die durch zwei aufeinander reagierende Lösungen zustande gebracht wird, sondern in allen Fällen, in denen ein fester Körper entsteht“ (82).

Obgleich diese Zitate mit voller Deutlichkeit darauf hinweisen, daß ich die Erscheinung des kolloiden Niederschlagens (der Bildungsweise kolloider Lösungen und kolloider Niederschläge) auf die denkbar allgemeinste Weise auffaßte, so sind doch einige meiner Zeitgenossen der Meinung gewesen, ich hätte die kolloide Synthese z. B. auf das Niederschlagen von Stoffen auf chemischem Wege beschränkt. Um diese irrtümliche Ansicht zu widerlegen, habe ich die obigen Zitate aus meiner ersten deutschen Abhandlung vom Jahr 1907 angeführt.

Aus dem obenangeführten Zitat aus meinem Vortrage (5. April 1907) „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, VII. Satz, folgt, daß die Kristallinitätshypothese von M. L. Frankenheim von mir Anfang 1907 fast bis auf ihre äußersten logischen Grenzen gebracht wurde, d. h. bis zur Anerkennung der Kristallinität oder besser der Vektorialität der sich in Lösungen, Flüssigkeiten und Gasen befindenden Teilchen (Moleküle und Atome).

M. L. Frankenheim selbst (loc. cit.) war der Meinung, daß nur die festen Stoffe kristallinisch sind; die Gase und die Flüssigkeiten erkannte er als amorphe Stoffe.

Obgleich es nicht meine Absicht ist, die Darlegung der Geschichte der Kolloidlehre weiter als Mitte 1907 zu bringen, muß ich hier dennoch die Bemerkung machen, daß ich in meinen Arbeiten für die Jahre 1914 und 1916 (Sitzungsprotokolle der Abt. d. Chem. d. Russ. Phys. Chem. Ges. vom 4. Dezember 1914 und 28. April 1916) notwendigerweise den Schluß ziehen mußte, daß

„die Vektorialität in der Struktur des Atoms selbst wurzelt“ und daß „die inneren und die äußeren Atomvektorialitäten miteinander eng verbunden sind; von dem Charakter dieser Vektorialitäten hängen mehrere Eigenschaften der Grundstoffe, vor allen Dingen die periodische Wiederkehr einiger dieser Eigenschaften ab“; ferner daß „die Kondensation der Grundmaterie zu Atomen einen vektorialen Charakter hat“¹⁾.

¹⁾ Journ. Russ. Chem. Ges. 48, 1296 (1916).

Dieser Kondensation ist ein Abschnitt meines Vortrags vom 4. Dezember 1914 gewidmet; dieser Abschnitt trägt den Titel „Atome chemischer Elemente als Produkte „dispersoider Kondensation“ (Seiten 1914—1920).

Es ist interessant zu bemerken, daß meine Vorstellungen von der Vektorialität des interatomaren Baues zwei Gleichgesinnte unter den amerikanischen Gelehrten, C. N. Lewis und J. R. Langmuir, gefunden haben; diese Forscher, welche von anderen Erwägungen ausgegangen sind als ich, sind zu einer Theorie des sog., „cubical atom“ gekommen.

Es möge mir erlaubt sein, meine Herren, mich über diese Theorie in dem Sinne zu äußern, daß dieselbe trotz ihrer Vorzüge im Laufe der Zeit, ich nehme mir die Freiheit, dies mit vollkommener Überzeugung vorauszusagen, sich zu modifizieren gezwungen sein wird und zwar in dem Sinne, daß die vektoriale Elektronenkondensation zu Atomen bedeutend vielfältiger aufzufassen wäre (z. B. die 32 Symmetriearten), und daß die Verwandtschaft der Elemente entsprechender Gruppen des periodischen Systems auch in einer Verwandtschaft vektorialer Atomstrukturen zum Vorschein kommen müßte.

So hat also die Kristallinitätshypothese kolloidamorpher Bildungen M. L. Frankenheims in meinen Arbeiten ihre weitere Entwicklung gefunden, wobei sie von mir zu ihren äußersten logischen Grenzen geführt wurde¹⁾; ich habe sie in eine Theorie von der Vektorialität der Materie und nicht nur der festen Stoffe, wie M. L. Frankenheim dachte, umgewandelt.

Ich bin ganz überzeugt, daß eine so weite Entwicklung der Hypothese M. L. Frankenheims zu einer Versöhnung der Anhänger der Ansichten M. L. Frankenheims mit den Anhängern der Ansichten Fuchs-Tammanns führen wird.

Stellen Sie sich, meine Herren, mit mir zusammen einen Grundstoff vor, dessen Moleküle aus einem einzigen Atom bestehen, wobei Sie einerseits diesen Grundstoff in der Form eines denkbar homogenen würfelförmigen Kristalls und andererseits einen aus dem Glase desselben Grundstoffs ausgeschnittenen Würfel vor Augen haben, in welchem sich die Atome im Zustande möglichst vollkommener Desorientiertheit zueinander befinden.

¹⁾ Wie bereits erwähnt, bin ich der Meinung, daß, sollte es uns einmal gelingen, die Struktur eines Elektrons aufzudecken, diese Struktur sich als vektoriale erweisen würde usw. usw.

Nehmen wir an, beide Würfel befinden sich bei möglichst niedriger Temperatur. Es ist einleuchtend, daß die Kräfte in beiden Würfeln vektorial sind, d. h. daß beide Systeme vektorial sind, nur sind die Orientierungsgrade der Atome in beiden Würfeln ganz verschieden.

In dem Kristallwürfel ist der Orientierungsgrad (das Verhältnis orientierter Atome zu nicht orientierten) äußerst hoch (für den theoretisch denkbaren Grenzfall steigt er fast in die Unendlichkeit), dagegen ist er in dem Glaswürfel ungemein niedrig (für den theoretisch denkbaren Grenzfall vom Nullwert kaum zu unterscheiden).

Ja, sollte man sogar den Orientierungsgrad der Atome für den **theoretisch denkbaren Grenzfall** bei einem Glas gleich Null annehmen, so dürften wir dennoch nicht behaupten, wir hätten dadurch die Atomkräfte unvektorial gemacht oder die Vektorialität des interatomaren Baues aufgehoben.

Da die letzten Vektorialitätskategorien sich weder in flüssigem noch in gasförmigem Zustande vernichten lassen, so können die Anhänger der Ideen von Fuchs-Tammann den Grenzzustand des Glases „feste Flüssigkeit“ oder meinetwegen „festes Gas“ nennen, ich aber werde einen derartigen Zustand als dem atomdispersen, maximal desorientierten, jedoch dem vektorialen und festen Zustande der Materie nahen bezeichnen, und ein gewöhnliches Gas (z. B. H_2) werde ich als äußersten speziellen Fall disperser Systeme Leere + fest ¹⁾ betrachten.

Und ich werde recht haben:

Sie wollen mich entschuldigen, meine Herren, ich bin auf mein Lieblingsthema gekommen und habe mich von meiner eigentlichen Aufgabe etwas ablenken lassen. Nun komme ich auf dieselbe zurück. Die Zitate aus meinen Arbeiten für die Jahre 1906—07 zeigen, daß ich mich für berechtigt halte in folgender Hinsicht Prioritätsansprüche zu erheben:

I. In der Entwicklung der Kristallinitätshypothese M. L. Frankenheims zu einer Vektorialitätstheorie der Materie (1907).

II. In der experimentellen Begründung der Hypothese Fran-

¹⁾ Ich halte es für richtig, einen solchen Typus disperser Systeme der Systematik Wo. Ostwalds (siehe unten) beizugeben.

kenheims auf dem Gebiete sog. kolloidamorpher Gebilde und auf dem Gebiete kolloider Synthese (1906—1907).

Es ist klar, daß ich keine Ansprüche erhebe und auch niemals erhoben habe, Urheber der Kristallinitätshypothese kolloidamorpher Bildungen zu sein (dieses Recht gehört anderen Erforschern, insbesondere M. L. Frankenheim); ebensowenig will ich die Priorität beanspruchen, diese Hypothese in das Gebiet der Kolloide wieder eingeführt zu haben; denn dieses Recht gehört z. B. I. Borschtzow (1869), W. W. Nikitin (1900) und R. Zsigmondy (1905); doch habe ich das Recht, an der Hand objektiver Daten die Meinung aufrecht zu erhalten, daß die experimentelle Begründung dieser Hypothese und deren Entwicklung zu einer Theorie nur von mir ausgeführt worden ist.

Z. B., obschon R. Zsigmondy vermutete, daß man für BaSO_4 und AgCl in wässrigem Medium keine stabilen kolloiden¹⁾ Lösungen erhalten kann und zwar wegen des schnellen²⁾ Anwachsens der kristallinen Teilchen dieser Stoffe bis auf die Dimensionen der Mikrokristalle (das schnelle Wachsen ist bedingt durch die relativ merkliche Löslichkeit dieser Stoffe), so hat er es doch niemals versucht, die Kolloidsynthese dieser Stoffe in anderen Flüssigkeiten, in denen diese Stoffe weniger löslich sind, durchzuführen; auch hat R. Zsigmondy keine Versuche zum Nachweis der Kristallinität von AgCl - und BaSO_4 -Niederschlägen, die zurzeit (1905) von den meisten Gelehrten für amorph gehalten wurden, ausgeführt.

Hieraus geht klar hervor, daß I. Borschtzow (1869), W. W. Nikitin (1900) und R. Zsigmondy (1905) in den Bereich der Kolloide die Hypothese (denn jede Voraussetzung ist, solange sie durch Versuche nicht geprüft worden ist, eine Hypothese) von der Kristallinität derselben wieder eingeführt hatten, d. h. die alte Hypothese Frankenheims³⁾ und der Anhänger der Auf-

¹⁾ Diese Behauptung ist nicht vollkommen richtig; denn bei der Dissoziation komplexer Verbindungen dieser Stoffe in Wasser können, worauf von mir hingewiesen wurde, auch wässrige kolloide Lösungen genügend lange Zeit existieren.

²⁾ Hier muß ich aber die Bemerkung machen, daß in Übereinstimmung mit meinen Versuchen, sobald man bei den Herstellungsreaktionen von AgCl und BaSO_4 in wässrigem Medium in angemessener Weise gewählte, schwache Konzentrationen der reagierenden Lösungen anwendet, die dispersoiden Kristallisationsstadien bei diesen Stoffen von durchaus merklicher Dauer sind.

³⁾ R. Zsigmondy (siehe: Zur Erkenntnis der Kolloide, 1905) verbindet diese Hypothese mit dem Namen Nägelis, was unrichtig ist.

fassung der Kolloide als feiner Suspensionen; was mich anbelangt, so habe ich (indem ich vollkommen zielbewußt stabile kolloide Lösungen von BaSO_4 , AgCl und vielen anderen Stoffen in alkoholisch-wässrigem Medium hergestellt habe) diese Hypothese durch systematische experimentelle Prüfung bestätigt und auf diese Weise zu einer experimentell begründeten Theorie ausgebildet.

§ 68. Entwicklung der Grahamschen Lehre von den Kolloiden zu der Dispersoidologie. Klassifikation disperser Systeme von Wo. Ostwald. Über die Fortschritte der kolloiden Synthese in den Jahren 1906—1907.

Meine Herren! Aus den vorhergehenden Abschnitten des historischen Teils meines Vortrags ist Ihnen bereits bekannt, wie sich die Lehre von den Kolloiden Grahams immer weiter entwickelte und ausbreitete; in den Jahren 1906—1907 hat sich diese Lehre endgültig in eine äußerst umfangreiche Wissenschaft umgewandelt; ich halte es für am besten geeignet, diese Wissenschaft Dispersoidologie oder Dispersologie zu nennen.

Gestatten Sie mir, meine Herren, noch einmal in kurzer Form zur Entwicklung meiner persönlichen Auffassungen des kolloiden Zustands der Materie zurückzukommen.

Anfangs 1906 hielt ich mich in meinen Vorträgen an die herrschenden Ansichten (Fuchs-Tammanns) von dem Wesen des kolloidamorphen Zustands, d. h. ich betrachtete denselben als einen mehr oder weniger assoziierten amorphen Zustand.

Um es noch genauer auszudrücken, hat mich im Anfang 1906 die Frage nach dem „Wesen“ kolloid-amorpher Bildungen verhältnismäßig wenig interessiert; denn ich hatte mir als Ziel gesetzt zu beweisen, daß ein beliebiger Stoff in Abhängigkeit von den physikalisch-chemischen Bedingungen in kristallinischem ebenso wie in amorphem oder kolloidem Zustande erhalten werden kann; daß man jedes Kolloid in Form von Kristallen erhalten und jeden kristallinen Stoff in ein Kolloid umwandeln kann und schließlich, daß es keine scharfen Grenzen zwischen kristallinen, amorphen und kolloiden Zuständen gibt, so daß man durch Veränderung der physikalisch-chemischen Bedingungen für einen belie-

bigen Stoff denselben allmählich aus einem Zustande in einen anderen überführen kann.

Alle diese Sätze wurden von mir experimentell begründet und Anfang 1906 in ganz definitiver Form publiziert; wobei sich dieselben auf die temperatur-irreversiblen und ebenso auf die temperatur-reversiblen Subdivisionen des kolloiden Zustands bezogen.

Meine damaligen theoretischen Anschauungen (Anfang 1906) kann man leicht aus einigen Zitaten verstehen.

„Bei rascher Einwirkung der den Kristallisationsprozeß hemmenden Faktoren ist ein ununterbrochener Übergang (ohne Ausscheidung des Stoffes in festem Zustande) von nichtgesättigter Lösung zu einer Lösung möglich, deren übermäßige Übersättigung sich durch mehr oder weniger erheblichen Assoziationsgrad ihrer Moleküle geäußert hat. Diese Folgerung hat einen ganz allgemeinen Charakter für Lösungen oder Gemische, welche aus einer beliebig großen Anzahl von Stoffen bestehen; zugleich ist sie eine Verallgemeinerung einer ähnlichen Folgerung, welche Professor Tammann in bezug auf aus Molekülen einer einzigen Art bestehende Systeme gezogen hat.“ (Vortrag vom 6. April 1906. S. 653—654.)

Dieser Satz enthält Beobachtungsergebnisse, nur sind sie vom Standpunkt der Ansichten Fuchs-Tammanns, aber nicht Frankenheims beleuchtet worden.

In demselben Vortrage vom 6. April 1906 habe ich mich zugleich mit der Frage befaßt, ob man kolloide Lösungen aus dem allgemeinen Bereiche der Lösungen absondern kann, wenn man aus den drei Kennzeichen: „1. Langsamkeit der Diffusion, 2. Absonderlichkeiten der inneren Diffusion des Lichtstrahls (Tyndallsches Phänomen) und 3. Konzentrationsveränderung unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft (l. c. 654) ausgeht, und ich bin zum folgenden Schluß gekommen:

„ . . . hydrosol Lösungen reversibler Kolloide sind wahre, gesättigte oder metastabil übersättigte Lösungen, deren Teilchen so stark assoziiert sind, daß die Kristallisation unmöglich wird. Wenn wir ein anderes Lösungsmittel anwenden oder in einzelnen Fällen etwas mehr Lösungsmittel zufügen, werden wir, wie bereits gesagt, eine Lösung erhalten, deren Teilchen schon weniger assoziiert erscheinen, wobei die Kristallisation möglich wird.

Schließlich sind hydrosol Lösungen irreversibler Kolloide, z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, metastabil übersättigte Lösungen; was die Hydrogele (unter diesen wurden großzellige und gewöhnliche Gallerten verstanden) anlangt, so sind dieselben Lösungen, die sich in stabil-übersättigtem Zustande befinden, ebenso wie Gläser stabil-unterkühlte Flüssigkeiten sind. So haben wir also gar keine Gründe, Kolloide von dem allgemeinen Bereiche der Lösungen abzusondern . . ." (l. c. 655).

Ich glaube, meine Herren, diese zwei Zitate genügen, um sich einen klaren Begriff zu machen, daß ich im Anfang 1906 den kolloiden Zustand für einen selbständigen „vierten“ Aggregatzustand der Materie, welcher auch das Gebiet wahrer Lösungen einschließt, und welcher ebenso allgemein ist wie die übrigen drei Aggregatzustände der Materie, gehalten habe, dabei kann man aus diesem kolloiden Zustande allmählich durch den amorphen zu dem deutlich kristallinen übergehen.

Erst gegen Ende 1906 bin ich zu der Ablehnung der „Selbständigkeit“ sowohl des kolloiden wie auch des amorphen Zustands (feste Flüssigkeiten) auf induktivem und auch auf deduktivem Wege gekommen, und im Referate meiner Mitteilung vom 7. Sept. 1906 schrieb ich:

„Durch Zusammenstellung der erhaltenen Resultate muß man unbedingt zum Schlusse kommen, daß ein Hydrosol einerseits ein System ist, welches sich in bezug auf seine Eigenschaften von den Lösungen der Stoffe, welche in denselben (den Lösungen) stark assoziiert erscheinen (besonders für Grenzfälle) sehr wenig unterscheidet; andererseits steht ein Hydrosol von einer gewöhnlichen Emulsion nicht weit ab, und in dem Maße wie die Dimensionen der Kristallkeime größer werden, kommt es derselben immer näher.“ (S. 1091.)

Das Wort „assoziert“ ist auf derselben Seite von der folgenden Fußnote begleitet: „Jedenfalls haben wir hier eine Ähnlichkeit der Eigenschaften, aber keine Identität vor Augen; denn die Hydrosole sind ebenso wie die Gallerten Systeme mit zwei Phasen, einer flüssigen (gesättigte Lösung) und einer festen (feinste suspendierte Kristallkeime).“

Diese Zitate bezogen sich auf temperatur-irreversible Kolloide; was die reversiblen Kolloide (z. B. Gelatine) anbelangt, so habe ich

sie auf dieselbe Weise wie früher aufgefaßt, mit dem einzigen Unterschiede, daß ich den Gelatinierungsprozeß mit der Kristallisation identifizierte.

Mein Vortrag vom 7. Dezember 1906 trug schon den Titel „Zur Frage nach der Selbständigkeit der kolloiden und amorphen Zustände“ (Zitate s. oben), und diese Frage wurde von mir in dem Sinne beantwortet, daß diese Zustände keine selbständigen Zustände der Materie sind: der amorphe Zustand ist gar kein Zustand fester Flüssigkeiten, und der kolloide ist gar kein „vierter“, selbständiger Zustand der Materie.

Irreversible Kolloide und Gallerten reversibler Kolloide stellen einfach eine feste, kristallinische Phase in ihrem ultramikroskopischen Stadium dar, welche sich in flüssigem Medium befindet; die Lösungen reversibler Kolloide sind nichtgesättigte oder übersättigte Lösungen hochmolekularer oder assoziierter Stoffe, wobei die Übersättigung in einzelnen Fällen gleichfalls durch die ultramikroskopischen Dimensionen der Teilchen der ausgeschiedenen Phase zu erklären ist.

So kam ich gegen Ende 1906 zum Schlusse, daß sämtliche Gebilde, welche Kolloide genannt wurden, entweder zu den wahren Lösungen gehören oder ein ultramikroskopisches Entwicklungsstadium des festen Zustandes der Stoffe bei deren Abscheidung aus flüssigen Medien darstellen.

Nachdem ich zu diesem Schlusse gekommen bin, habe ich darauf hingewiesen, daß „neue Phasen überhaupt ursprünglich in ultramikroskopischem Zustande entstehen“ (6. Dezember 1906), und daß der Entstehungsmechanismus der Emulsionen flüssiger Teilchen sowohl bei Kondensation aus Dämpfen wie auch bei Entmischung von Flüssigkeiten dem Entstehungsmechanismus einer festen Phase in einer Flüssigkeit analog ist; schließlich, daß meine Sätze, welche sich auf die letzteren Systeme bezogen, auch für die ersten gelten (7. Dezember 1906 und 5. April 1907).

Hier muß ich ausdrücklich hervorheben, daß ich aus ultramikroskopischer flüssiger Phase (die sich in einer Flüssigkeit befindet) bestehende Systeme nach ihren Eigenschaften niemals mit Lösungen reversibler Kolloide z. B. einer Gelatinelösung identifizierte; über diese Lösungen schrieb ich in meinem Vortrage vom 1. Februar 1907 folgendes:

„Das Verhalten von Glutin und δ -Galaktan zu Wasser zeigt, daß bei (erhöhten) Temperaturen, bei denen sich diese Stoffe

lösen, wahre Lösungen erhalten wurden; bei Abkühlung starker Lösungen bildet sich eine Gallerte, welche gleich der BaSO_4 -Gallerte ein zweiphasiges System ist.“

In bezug auf wahre Lösungen habe ich mir gegen Ende 1906 und Anfang 1907 die Ansicht angeeignet (5. April 1907, S. 620), daß es Systeme wären, welche noch kleinere (aber immerhin vektorielle) Stoffteilchen als die kolloiden Lösungen enthalten.

Den Übergang von einer kolloiden Lösung eines gegebenen Stoffes zu wahrer, nichtgesättigter Lösung desselben Stoffes habe ich nur durch übersättigte Lösungen (l. c. 622) für möglich gehalten, wobei ich mit Bestimmtheit hinwies,

„daß die Größen der kristallinen Massen (in kolloiden Lösungen) außerhalb der Grenzen des ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegen können, wobei die Eigenschaften solcher kristallinischer Massen den Eigenschaften der Teilchen wahrer Lösungen nahe kommen können.“ (l. c. 622.)

Also bis Dezember 1906 (in bezug auf einzelne Fragen bis Anfang April 1905) bin ich zu dem Schluß gekommen, daß der kolloide Zustand ein ultramikroskopischer und überultramikroskopischer (wahre Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten) Zustand eines festen Stoffes ist, und daß nichtgesättigte wahre Lösungen eines gegebenen Stoffes (Gleichgewichtssysteme, welche im Laufe der Zeit keine feste Phase in Form von groben Kristallen ausscheiden) mit kolloiden Lösungen desselben Stoffes nur durch übersättigte Lösungen (welche ebenso wie die kolloiden im Laufe der Zeit eine feste Phase in größeren Körnern ausscheiden) verbunden werden können.

Ferner habe ich angedeutet, daß eine flüssige Phase in einer Flüssigkeit, ganz wie jene andere Phase, in ultramikroskopischem Zustande erhalten und fixiert werden kann, ebenso wie es bei kolloiden Lösungen mit fester ultramikroskopischer Phase der Fall ist.

Hierdurch wurde das Gebiet des kolloiden Zustands bedeutend erweitert, zwar nicht in der Auffassung einer selbständigen „vierten“ Zustandsform der Materie, sondern als ultra- und überultramikroskopischer Zustand der drei gewöhnlichen Aggregatzustände der Materie.

Von meinen Zeitgenossen ist nur ein einziger Forscher, von meinen Arbeiten in den Jahren 1906—1907 vollständig

unabhängig¹⁾, im Jahre 1907 zu einer ebenso allgemeinen Auffassung des kolloiden Zustands gekommen und hat eine volle Systematik der dispersen Systeme und der Kolloide, welche man tatsächlich als „natürliche“ Systematik bezeichnen kann, aufgestellt.

Dieser Forscher war Wolfgang Ostwald. Seine Systematik der Kolloide erschien im Druck in der „Kolloid-Zeitschrift“ in den April- und Mai-Heften dieser Zeitschrift für 1907.

„Wir gehen,“ schreibt Wo. Ostwald in seiner Abhandlung (l. c. 295), „Zur Systematik der Kolloide“ — „aus ganz allgemein von der Definition heterogener Systeme: Unter heterogenen Systemen verstehen wir räumliche Kombinationen koexistierender Phasen, d. h. fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe“

. „Heterogene Systeme können klassifiziert werden nach der Zahl der sie zusammensetzenden Phasen sowie nach der Formart (dem Aggregatzustand) dieser Phasen. In bezug auf die Zahl der Phasen sind für den vorliegenden Zweck zweiphasige Systeme von besonderer Wichtigkeit; einige mehr als zweiphasige Systeme von speziellem Interesse werden im folgenden jedoch gleichfalls berücksichtigt werden.

Beschäftigen wir uns zunächst mit zweiphasigen dispersen heterogenen Systemen, so haben wir entsprechend der Formart der zusammensetzenden Phasen folgende 8—9 Möglichkeiten (F = feste Phase, Fl = flüssige Phase, G = Gas- oder Dampfphase).

- | | | |
|-----------|------------|------------|
| 1. F + F | 4. Fl + F | 7. G + F |
| 2. F + Fl | 5. Fl + Fl | 8. G + Fl |
| 3. F + G | 6. Fl + G | 9. (G + G) |

Zu dieser Aufzählung ist folgendes zu bemerken. Zunächst existiert für die letzte theoretische Möglichkeit, für ein disperses System zweier Gasphasen kein reelles Beispiel, obschon es wenigstens zeitweilig heterogene Systeme im allgemeineren Sinne gibt, deren Komponenten Gase sind und sich ihrer Dichte entsprechend in Schichten ordnen z. B. Kohlensäure und Luft. Die freiwillige und vollständige Mischbarkeit

¹⁾ Möglicherweise hat noch jemand ähnliche Gedanken gehabt, doch hat er sie jedenfalls nicht veröffentlicht; wir haben es noch nicht so weit gebracht, fremde Gedanken zu lesen.

der Gase verhindert indessen das Auftreten disperser heterogener Gassysteme.

Ferner unterscheiden sich von den übrigen acht Möglichkeiten sechs dadurch, daß je zwei von ihnen aus Phasen derselben Formart bestehen, die in obiger Tabelle nur in zweierlei Reihenfolge aufgeführt wurden. Es würden sich also, wenn von diesem Umstand abgesehen würde, nur fünf Kombinationsmöglichkeiten disperser zweiphasiger Systeme ergeben. Die Berechtigung der obigen Unterscheidung liegt darin, daß die Systeme bei gleicher allgemeiner oder analytischer Zusammensetzung einen sehr verschiedenen Charakter haben, je nachdem die Phasen als Dispersionsmittel oder als disperse Phasen selbst auftreten. Daraus, daß jede Phase sowohl Dispersionsmittel als auch disperse Phase sein kann, ergibt sich die Anzahl acht (resp. neun) für die in bezug auf ihre Formart verschiedenen zusammengesetzten zweiphasigen dispersen Systeme.“ (l. c. 331.)

Die Systeme, welche Wo. Ostwald disperse genannt hat, unterscheiden sich voneinander, abgesehen von den Aggregatzuständen der koexistierenden Phasen, noch nach der Größe der suspendierten Teilchen oder nach ihrem Dispersitätsgrade (Verhältnis der Oberfläche eines Teilchens zu seinem Volumen), wobei bei einem gewissen Dispersitätsgrade (ultramikroskopische Teilchendimensionen), in den Fällen der Fl + F und Fl + Fl-Kombinationen, nach Wo. Ostwald diejenigen Systeme erhalten werden, welche man früher kolloide nannte; bei noch höheren Dispersitätsgraden werden schon Systeme, welche wir wahre Lösungen nennen, erhalten.

Auf Seite 298—299 seiner Abhandlung „Zur Systematik der Kolloide“ äußert sich Wo. Ostwald ganz positiv gegen das Aufstellen scharfer Grenzen zwischen kolloiden und kristalloiden Lösungen, indem er auf die existierenden Zwischensysteme und auf die außerordentliche Wichtigkeit deren Untersuchung hinweist.

So dürfte Ihnen, meine Herren, auf den angeführten Zitaten klar sein, daß Wo. Ostwald im April-Mai 1907 einen Artikel „Zur Systematik der Kolloide“ publiziert hat, in dem er mit vollkommener Deutlichkeit vermittelt einer höchst allgemeinen Deduktionsmethode zu der Ansicht gelangte, daß der Zustand, welchen man kolloid nannte, kein selbständiger „vierter“ Aggregatzustand der Materie, sondern ein ultra-

mikro- und überultramikroskopischer Zustand der festen und flüssigen Aggregatzustände in flüssigem Medium ist; ferner hat Wo. Ostwald darauf hingewiesen, daß sich auch gasförmige, flüssige und feste Stoffe in festen, flüssigen und gasförmigen Medien theoretisch in einem gleichen „dispersen“ Zustande befinden können.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Ansichten Wo. Ostwalds¹⁾ und den meinigen besteht darin, daß Wo. Ostwald die kolloiden Lösungen und Gallerten reversibler Kolloide für Systeme Fl + Fl hielt, wogegen ich der Meinung gewesen bin und jetzt diese noch aufrecht erhalte, daß auch diese Systeme eine feste Phase (Fl + F) enthalten, welche ein stark solvatisierter, fester Stoff ist.

Den folgenden Satz Wo. Ostwalds habe ich immer bestritten, will ihn auch jetzt nicht für richtig anerkennen:

„Wir folgern hieraus die Berechtigung des Schlusses, daß nur disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel und flüssiger disperser Phase diese zweite (Gelatinierung) die beiden Kolloidklassen unterscheidende Eigenschaft haben, nicht aber solche mit flüssigem Dispersionsmittel und fester disperser Phase.“ (l. c. 336.)

Auf Grund eigener Erfahrung und auch auf Grund theoretischer Erwägungen behaupte ich ganz kategorisch, daß der Gelatinierungsprozeß ausschließlich durch die erhebliche Intensität der Atom-(resp. Molekular-) Kohäsion, welche den festen Stoffen eigentümlich ist, hervorgerufen wird.

Ferner bin ich auf Grund meiner eigenen und auch der zusammen mit meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen von Systemen (diese Systeme sind früher entweder gar nicht untersucht worden, oder es gab nur ganz zufällige Bemerkungen darüber), welche unstreitbar die Zusammensetzung Fl + Fl und einen kolloiden Dispersitätsgrad hatten (z. B. Metallchloride in feuchtem Benzol, Metallsulfate in wässrigem Alkohol wie MnSO_4 u. dgl.), zu folgender Charakteristik der Emulsoide gekommen (ich habe

¹⁾ Mit voller Klarheit hat Wo. Ostwald seine Ansichten über „Emulsoide“ in seinem „Grundriß der Kolloidchemie“, 2. Aufl., S. 61 (1911) dargelegt, und besonders ausführlich in „Koll.-Zeitschr.“ 11, 230 (1912). Vgl. auch P. P. von Weimarn, Kolloidchem. Beih. 17, 110–114 (1923).

diese Bezeichnung statt des langen Ausdrucks „Emulsionskolloide“ für Systeme Fl + Fl von kolloidem Dispersitätsgrade vorgeschlagen).

In meinem Vortrage vom 13. September 1907 habe ich darauf hingewiesen, daß das von mir (Dezember 1906) über die Entstehung neuer Phasen als zuerst immer in ultramikroskopischem Zustande auftretend Mitgeteilte, ebenso wie meine Behauptung, daß meine Sätze in bezug auf die Systeme Fl + F auch für die Systeme Fl + Fl (7. Dezember 1906 und April 1907) von Geltung sind, durch neue Versuche bestätigt worden sind; diesbezüglich schrieb ich in dem vorerwähnten Vortrage:

„Der wesentliche, wenn auch nur quantitative Unterschied zwischen Gesamtheiten flüssiger Tropfen und feiner Kristalle besteht darin, daß die ersten sich bei unmittelbarer Berührung leicht zu einem kompakten Ganzen vereinigen“ (39, 1156, 1907).

Eben durch diese Eigenschaft werden die folgenden Erscheinungen bei emulsoiden Lösungen bedingt: 1. sie werden bei sonst gleichen Bedingungen schneller gröberdisperse und koagulieren schneller als die suspensoiden, d. h. sie sind weniger stabil, 2. sie gelatinieren überhaupt nicht, sondern bilden beim Koagulieren und bei ihrer Kataphorese flüssige Tropfen oder Flüssigkeitsschichten, 3. sie gehen schneller als suspensoiden Lösungen in Systeme mit Teilchen von verschiedenen Dispersitätsgraden über, weswegen der Koagulationsprozeß größere Zeitperioden in Anspruch nimmt (größere Tropfen setzen sich ab, wogegen die kleineren noch hängen bleiben), 4. bei sehr kleinen Konzentrationen sind sie klarer (weniger opaleszierend) als die suspensoiden Lösungen, und ihre Opaleszenz hat eine andere Nuance.

Es sei nun die obengenannte Arbeit Wo. Ostwalds von anderen Seiten aus betrachtet.

Stellen wir uns, meine Herren, die Frage, ob Wo. Ostwald den kolloiden Zustand für einen allgemeinen Zustand der Materie gehalten hat oder nicht. In seiner Abhandlung gibt Wo. Ostwald keine direkte Antwort. Sie fragen mich, warum er das nicht getan hat?

Das ist ganz einfach! Ebenso wie ich mich in den Jahren 1906 bis 1907 mit den Fragen der Systematik nicht befaßt habe, sondern meine volle Aufmerksamkeit der Begründung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands und der Erweiterung des

Umfangs und des Inhalts des Begriffs dieses Zustands zugewandt habe, so hat sich auch Wo. Ostwald in seiner Abhandlung mit der Frage von der Allgemeinheit der kolloiden Synthese nicht befaßt, sondern mit der Systematik der Kolloide und der Erweiterung des Begriffs des kolloiden Zustands.

Daß dies auch wirklich so ist, wird Ihnen ein kurzes Zitat aus der obenerwähnten Arbeit Wo. Ostwalds beweisen; Wo. Ostwald schreibt:

„Denn obschon durchaus nicht die Wichtigkeit der Frage in Abrede gestellt werden soll, aus welchen nicht kolloiden Stoffen oder unter welchen Bedingungen kolloide Stoffe entstehen, oder was die nicht kolloiden Endprodukte der Reaktionen kolloider Stoffe sind, so muß doch betont werden, daß sowohl der Begriff „Kolloid“ an der Hand der kolloiden Lösungen, also an (in bezug auf die räumliche Verteilung der Phasen) relativ homogenen Systemen gebildet worden ist, als auch eine Systematik diese für das Erscheinungsgebiet charakteristischsten Systeme in erster Linie zu berücksichtigen hat.“ (l. c. 296.)

Es ist einleuchtend, daß, obgleich Wo. Ostwald die Frage der kolloiden Synthese auch für sehr wichtig hielt, es doch einfach nicht für nötig gehalten hat, in einem Artikel über Systematik davon zu sprechen.

Wenn wir auch wie in der Abhandlung Wo. Ostwalds keine direkte Antwort auf die Frage nach der Allgemeinheit des kolloiden Zustands finden, so sind wir nicht berechtigt zu behaupten, daß Wo. Ostwald der Idee der Allgemeinheit des kolloiden Zustands fern stand.

Ich bin der Ansicht, daß Wo. Ostwald vielleicht mehr als jemand von meinen Zeitgenossen den kolloiden Zustand für einen allgemeinen Zustand der Materie hielt, und ich erlaube mir hier dasselbe zu sagen, was ich einst 1910 über diese Angelegenheit geschrieben habe:

„Die von Wolfgang Ostwald vorgeschlagene Systematik der dispersen Systeme ist die beste und natürlichste von allen bis jetzt vorgeschlagenen. Diese Systematik ist eine natürliche auch deshalb, weil aus der Auffassung der kolloiden Lösungen als zweiphasige Systeme ohne weiteres hervorgeht, daß zur Herstellung kolloider Lösungen die Bildung der Phasen

so geführt werden muß, daß sehr kleine Kriställchen oder Tropfen entstehen. Anders gesagt, die Systematik von Wo. Ostwald weist mit voller Klarheit auf die Allgemeinheit der Kondensationsmethode zur Herstellung kolloider Lösungen oder, was dasselbe ist, auf die Nichtspezifität des kolloiden Zustandes hin¹⁾."

Doch ist damit natürlich nicht gesagt²⁾, daß die Systematik Wo. Ostwalds einen Beweis der Allgemeinheit des kolloiden Zustands oder die allgemeinen Regeln kolloider Synthese für einen beliebigen Stoff enthält. Es ist ohne weiteres klar, daß eine Systematik so etwas zu bieten nicht imstande ist und darum auch nicht geboten hat.

Wo. Ostwalds Systematik kann als Endakt des Streites zwischen den Anhängern der Suspensions- und Lösungshypothesen angesehen werden; denn, wie bereits gesagt, war bei diesem Streit die Streitfrage selbst falsch aufgestellt: die kolloiden Lösungen sind nämlich Zwischensysteme zwischen groben Dispersionen und wahren Lösungen.

Wäre es möglich, ein neues Klassifikationsprinzip zur Vertiefung der Systematik disperser Systeme aufzufinden?

Ich behaupte, daß es möglich ist, und dieses Systematisationsprinzip, welches einen dynamischen Charakter haben wird, wird in künftiger Zeit in die Systematik eingeführt werden.

Bereits Graham hat von der „Schwäche“ der Kraft, welche die Kolloide in Lösung behält, gesprochen, wobei er bemerkte (1851), daß die Spannung dieser Kraft auch bei kristalloiden Lösungen nicht immer gleich ist. Wenn wir einmal so weit kommen, die Werte der Energiegrößen, welche die dispersen Teilchen in Lösungen aller Kategorien festhalten, unmittelbar zu messen, so werden wir imstande sein, alle mögliche Lösungen nach den Veränderungen der Werte dieser Größen zu klassifizieren³⁾. Doch solange dies praktisch noch nicht erreicht ist und lediglich als Thema für den Aufbau theoretischer Voraussetzungen dienen

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 155 (1910).

²⁾ P. P. von Weimarn, Grundzüge. 7 (1911). Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig.

³⁾ Über „dynamische“ (resp. kinetische) Systematik disperser Systeme siehe: P. P. von Weimarn, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 212—230 (1911); Kolloidchem. Beih. 17, 72 (1923) und Koll.-Zeitschr. 33, 74, 228 (1923), Über dispersoide Synthese des Goldes.

kann, müssen wir Wo. Ostwalds Systematik als die zweckmäßigste und sozusagen die „natürliche“ gegenwärtige Systematik disperser Systeme ansehen.

Die Tätigkeit Wo. Ostwalds als Systematisator und Organisator ist bei der Entwicklung der Lehre von den Kolloiden bis zu ihrem gegenwärtigen Zustande von sehr großer Bedeutung gewesen. Diese Tätigkeit hat eine ebenso große Bedeutung wie die Tätigkeit Wilhelm Ostwalds auf dem Gebiete der physikalischen Chemie seit der Gründung dieser Wissenschaft und im Laufe ihrer weiteren Entwicklung.

Sie werden mir wohl erlauben, Ihnen den ersten Teil meiner Besprechung des Buches Wo. Ostwalds „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“¹⁾, in der ich gerade diese Seite der Tätigkeit von Ostwald jun. beleuchtete, anzuführen:

„Die Vererbung des Talents wissenschaftlichen Schaffens ist eine sehr seltene Erscheinung. Doch haben wir unstreitbar in Wolfgang Ostwald, dem ältesten Sohne des berühmten Naturforschers Wilhelm Ostwald ein glänzendes Beispiel einer derartigen Vererbung, wobei dieses Beispiel um so interessanter ist, als das vererbte Talent des wissenschaftlichen Schaffens alle charakteristischen Grundzüge des Talents des Erbgebers beibehalten hat.

Darum hat Wolfgang Ostwald in der Entwicklungsgeschichte der Kolloidchemie (Dispersoidologie) die gleiche Rolle gespielt, welche von Wilhelm Ostwald in der Entwicklungsgeschichte der physikalischen Chemie erfüllt wurde.

Wie seinerzeit Wilhelm Ostwald die auf dem Gebiete der damals noch jungen Wissenschaft, der physikalischen Chemie, in der ganzen Welt tätigen Kräfte um die von ihm (zusammen mit van't Hoff) herausgegebene „Zeitschrift für physikalische Chemie“ zu sammeln wußte, so hat auch Wo. Ostwald dasselbe getan, indem er sich an die Spitze der „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ stellte.

Ebenso wie das erste volle Lehrbuch der physikalischen Chemie von Wi. Ostwald verfaßt wurde, so ist Wo. Ostwalds „Grundriß der Kolloidchemie“ das erste volle Lehrbuch der Kolloidchemie.

Wenn das Talent Wi. Ostwalds nicht nur bei der Bear-

¹⁾ Nachricht. d. Ural-Berginstitut. Bd. 1, 1918/19.

beitung einzelner Probleme der physikalischen Chemie zum Vorschein gekommen ist, sondern mit besonderer Kraft in seiner organisierenden und systematisierenden Tätigkeit und auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Propaganda dieser neuen Abzweigung der Naturwissenschaft offenbarte, so hat sich auch das Talent Wo. Ostwalds auf dem Gebiete der Dispersoidologie auf dieselbe Weise offenbart.

Das Beispiel Wo. Ostwalds zeigt deutlich, daß die Kinder hervorragender Naturforscher das Talent ihres Vaters erben können, wenn sie während einer Zeitperiode geboren sind, in der der Organismus des Vaters durch wissenschaftliches Schaffen noch nicht erschöpft war, und wenn das geerbte Talent durch nachfolgende Erziehung und Bildung sich stärkte und entwickelte¹⁾."

Meine Herren, aus dem mitgeteilten historischen Material über die Entwicklung des Verständnisses für das Wesen des kolloiden Zustands dürfte Ihnen klar sein, daß nach der Feststellung des Satzes von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands auf induktivem und auf deduktivem Wege, nach der Erweiterung der Auffassung dieses Zustands als eines ultramikroskopischen und überultramikroskopischen Zustands der drei Aggregatzustände, welche in festen, flüssigen und gasförmigen Medien entstehen, nach der Aufstellung der Klassifikation dieser dispersen Systeme, die Lehre von den Kolloiden aus ihrer engen Auffassung im Sinne der Antithesen Grahams sich zu einer neuen, umfangreichen Wissenschaft der Dispersoidologie oder Dispersologie entwickelt hat.

Das Datum der Gründung dieser Wissenschaft ist auf die Jahre 1906—1907 zurückzuführen²⁾.

Wollen wir uns jetzt, meine Herren, bei den Fortschritten der kolloiden Synthese von Anfang 1906 bis Ende 1907 etwas aufhalten.

The Svedberg hat glänzende Resultate auf dem Gebiete der elektrischen Synthese kolloider Lösungen erhalten, indem

¹⁾ Nachricht. d. Ural-Berginst., Bd. 1, Abschn. 3. 137—138 (1918/19).

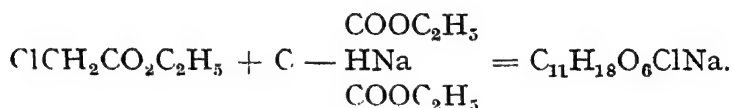
²⁾ Vgl. auch meine Abhandlung „Über die geschichtliche Entwicklung der Idee von der Allgemeinheit des Kolloidzustandes nebst einigen Daten aus der Geschichte der Erweiterung des Begriffes „Kolloidzustand“ in bezug auf Umfang und Inhalt“. Kolloidchem. Beih. 18, 165—196 (1923).

er alkalische und erdalkalische Metalle in organischen Dispersionsmedien herstellte.

Die dispersoide Synthese nach den übrigen Methoden ist nach wie vor auf den Wegen des Zufalls fortgeschritten.

Auf dieselbe zufällige Weise wurde auch das NaCl von C. Paal¹⁾ im Jahre 1906 erhalten.

A. Michael²⁾ hat im Jahre 1905 die Reaktion zwischen Chlor-essigester und Natriummalonester in Benzol untersucht und erhielt dabei eine durchsichtige, schwach opaleszierende Flüssigkeit; A. Michael hat sich den Verlauf dieser Reaktion wie folgt gedacht:



Doch hat Paal nachgewiesen, daß die Reaktion unter Bildung von NaCl und Äthylenyltricarbonsäureester verläuft, welcher letztere die Rolle eines „Schutzkolloids“ spielt und die Haltbarkeit des NaCl-Organosols bedingt.

Diese Arbeit Paals erregte Aufsehen und wurde vielfach als Beweis der Unhaltbarkeit der Ansichten Th. Grahams zitiert, hauptsächlich deswegen, weil eben das NaCl von jeher als „Prototyp eines Kristalloids“ angesehen wurde.

Vom historischen Standpunkte aus wäre, wie ich glaube, der Hinweis von Interesse, daß ich bereits im Jahre 1905, und dabei vollkommen zielbewußt, einen ebenso guten „Vertreter“ der Welt der Kristalloide wie das NaCl, nämlich das Kupferchlorid, in kolloidem Zustande erhielt, wobei diese Tatsache von mir einige Monate früher (2. Februar 1906) veröffentlicht wurde, als die Arbeit C. Paals erschien.

Ich werde wahrscheinlich viele Fachgenossen auf dem Gebiete der Dispersoidologie in Erstaunen setzen, wenn ich sage, daß das NaCl in Form eines kolloiden, gallertartigen Niederschlags bereits Ende 1901 erhalten wurde, und daß die Daten darüber in englischer Sprache im Januar 1902 veröffentlicht wurden.

Der Artikel, in welchem ich diese Daten gefunden habe (leider geschah dies erst im Jahre 1916; ich las diesen Artikel zusammen mit meinem Mitarbeiter N. I. Morosow, welcher englisch kennt

¹⁾ Berl. Ber. 38, 3217 (1905).

²⁾ Berl. Ber. 39, 1436 (1906).

und mir diesen Artikel übersetzte), ist von dem bekannten amerikanischen Physiko-Chemiker Louis Kahlenberg verfaßt und erschien in „The Journal of Physical Chemistry“, Volume VI; auf S. 6 dieses Artikels lesen wir:

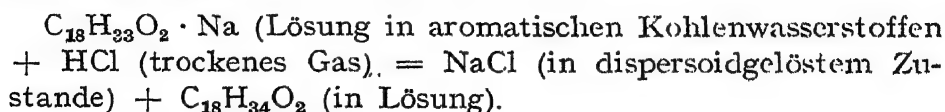
„Metallic sodium is fairly rapidly acted upon by the benzene solution of hydrochloric acid. The chlorids of the metals acted upon are practically insoluble in benzene; they appear on the metals as a white coating after the action has gone on for a sufficient length of time. The coating around the sodium had a milky gelatinous appearance after the action had gone on for twelve hours. A perfectly bright globule of the metal remained unchanged after being thus coated over.“

(Metallisches Natrium wird ziemlich rasch von einer Chlorwasserstofflösung in Benzol angegriffen. Die Chloride der behandelten Metalle sind in Benzol praktisch unlöslich; sie erscheinen an der Oberfläche der Metalle in Form von weißen Hüllen, nachdem die Einwirkung genügend lange Zeit gedauert hat. Die Hülle um das Natrium hatte nach 12stündiger Behandlung ein milchig-gallertartiges Aussehen. Nach einer derartigen Umhüllung blieb der glänzende Metallkern vollkommen unverändert.)

Allerdings hat L. Kahlenberg diesen gelatinösen Niederschlag nicht kolloid genannt, hat auch keine kolloide Lösung von NaCl in Benzol erhalten.

Letzteres wurde jedoch von mir und N. I. Morosow unmittelbar, nachdem wir die oben angeführte Stelle dieses Artikels gelesen hatten, ausgeführt¹⁾. Da oleinsaures Natrium in aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist, so fügten wir z. B. dem Benzol etwas Oleinsäure zu.

Das Reaktionsschema ist ganz einfach:



In vom Wasser befreitem Benzol ist bei Zimmertemperatur eine dispersoide NaCl-Lösung, wie dies auch laut den allgemeinen Ge-

¹⁾ P. P. von Weimarn und N. I. Morosow, „Dispersoide Chloride von Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag und Au in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Dispersionsmedien.“ Journ. Russ. Chem. Ges. 48, 1046 (1916).

setzen kolloider Synthese sein soll, nur bei extremen Verdünnungen stabil. Im übrigen sind disperse NaCl-Systeme in aromatischen Kohlenwasserstoffen denen des CuCl_2 (s. oben Tabellen: Einfluß des Wassers usw.) ähnlich. Eine durch Kautschuk stabilisierte dispersoide NaCl-Lösung in aromatischen Kohlenwasserstoffen hält sich längere Zeit.

Ich zweifle gar nicht, meine Herren, daß, wenn man sich die Mühe geben wollte, die Literatur aufmerksam zu durchblättern, es sich erweisen würde, daß kolloides NaCl noch viel früher als 1901 zufällig erhalten worden ist; ich habe allerdings solche Tatsachen nicht gefunden und interessiere mich überhaupt nicht für solche Nachforschungen.

Nach den Angaben des Buches von The Svedbergs „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ kommt die Zahl der im Zustande kolloider Lösungen bis Mitte 1908 (meine Arbeiten ausgeschlossen) erhaltenen anorganischen Stoffen auf etwa 140. Das ist die Zahl der Stoffe, welche von sämtlichen Forschern ungefähr seit den Zeiten Grahams bis Juli 1908 in den Zustand kolloider Lösungen übergeführt wurden. Bis Juli 1908 habe ich allein jedenfalls ebenso viele Stoffe in den kolloiden Zustand übergeführt. Allerdings habe ich mich in einzelnen Fällen bloß qualitativ davon überzeugt, daß ein gegebener Stoff eine kolloide Lösung geben kann und habe die Eigenschaften und die Beständigkeit dieser Lösung nicht eingehend untersucht; doch habe ich immer für notwendig gehalten, eine gewisse Anzahl Repräsentanten einer jeden einzelnen, den gleichen Bildungsmechanismus besitzenden Serie von Versuchen einem sehr ausführlichen Studium zu unterwerfen.

Die Tatsache der Herstellung derselben Anzahl von Stoffen von einem einzigen Forscher im Laufe von ungefähr 3 Jahren, welche alle übrigen Erforscher im Laufe von ungefähr 50 Jahren in kolloidem Zustande erhalten haben, ist der beste und anschaulichste Beweis, daß dieser Forscher von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands der Materie wirklich tief überzeugt war und die nötigen Kenntnisse wirklich besaß, in welcher Weise die Stoffe in diesen Zustand überzuführen sind. Die Überzeugung von der Allgemeinheit des kolloiden Zustands und der von mir gegebenen Regeln der dispersoiden Synthese eines beliebigen Stoffes habe ich, meine Herren, früher immer gehabt, und sie ist unerschütterlich geblieben.

§ 69. Kurze Betrachtungen aus der Geschichte der experimentellen Entwicklung der Erkenntnis der Struktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten.

Zur allgemeinen Geschichte der Entwicklung einzelner allgemeiner Ideen der Kolloidlehre erlaube ich mir eine ganz kurze Betrachtung aus der Geschichte der experimentellen Untersuchungen über die Struktur der gallertartigen Niederschläge und der Gallerten hinzuzufügen.

Es ist Ihnen bereits bekannt, meine Herren, daß M. L. Frankenheim die gallertartigen Niederschläge als aus äußerst feinen Kriställchen bestehende und mit Flüssigkeit (Lösung) durchtränkte Systeme angesehen hat. Doch haben sehr bald die Ansichten Fuchs', des Vaters der Amorphielehre, die Ansichten Frankenhaims verdrängt.

Quincke, Hardy und besonders Otto Bütschli¹⁾ betrachteten den Gelatinierungsprozeß als Entmischungsprozeß von Flüssigkeiten, d. h. ebenso wie noch Link jede Entstehung eines Niederschlags und van Bemmelen jede „amorphe“ Abscheidung betrachtet haben. Das war der Boden, an dem die sog. „Wabentheorie“ der Gallertstruktur Wurzel faßte.

Hardy behauptete, er hätte die Tatsache der Flüssigkeitsentmischung bei der Gelatinierung dadurch bewiesen, daß es ihm gelungen ist, bei dem Zusammenmischen von Gelatinelösungen mit Alkohol eine Tropfenbildung²⁾ zu beobachten. Diese Beobachtung Hardys entspricht den Tatsachen, nur werden Gallerten bei dem Zugießen von Alkohol zu Gelatinelösungen erst dann gebildet (diese Gallerten unterscheiden sich von den durch Abkühlung erhitzter wässriger Gelatinelösungen erhaltenen durch ihre Struktur), wenn sehr viele flüssige Mikrotropfen, welche aus relativ konzentrierten wässrigen Gelatinelösungen bestehen, bei Abkühlung gelatinisiert haben. So ergibt sich klar, daß durch Hardys Versuch so gut wie gar nichts bewiesen wird; der Gelatinierungsprozeß wird lediglich statt eines bestimmten größeren Volumens wässriger Gelatinelösung auf das gleiche, aber nur in Mikrotropfen zerteilte Volumen bezogen.

Ich habe diesen Versuch (s. oben) mehrere Mal wiederholt, habe diese Tröpfchen bis auf mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbare

¹⁾ S. z. B. O. Bütschli, Untersuchungen über Mikrostruktur usw. Heidelberg 1900.

²⁾ W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 326 (1900).

Dimensionen gebracht, und erlaube mir zu behaupten, daß, so lange dieselben flüssig bleiben, von irgendwelchem Gelatinieren nicht einmal die Rede sein kann. Natürlich kann man bei der Ausscheidung solcher Tröpfchen einer zähen Flüssigkeit diese, solange sie noch flüssig sind, zum Zusammenfließen in „Waben“ beliebiger Form und aller möglicher „Strukturen“ zwingen, doch wird das Gelatinieren erst dann und nicht früher stattfinden, bis diese zu Kapillarstrukturen zusammengeflossenen Tropfen starr geworden sind.

Um „Waben“ u. dgl. Strukturen in Gelatinegallerten zu entdecken, hat O. Bütschli dieselben mit Alkohol oder mit Chromsäure behandelt. Soviel ich weiß, war Wolfgang Pauli (1902) der erste, der ernste Zweifel äußerte, daß Bütschlis Strukturen wahre Gallertstrukturen sind.

Ich habe mich mit der Untersuchung der Gallertstrukturen anorganischer Stoffe seit Anfang 1906 und organischer (Gelatine und Agar) seit Ende 1906 oder Anfang 1907 befaßt.

Noch am 20. März 1906 (Sitzungsprotok. d. Abt. d. Chem. d. Russ. Chem. Ges. S. 467) habe ich Serien von Mikrophotographien von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und BaSO_4 -Gallerten demonstriert und habe zugleich hingewiesen,

daß man „die beobachtete Faltigkeit eigentlich nicht als Struktur im üblichen Sinne des Worts bezeichnen kann; man könnte bloß behaupten, daß man die Struktur der Häutchen der Gallerten auch bei 2340 facher Vergrößerung nicht feststellen kann“.

Diese Vergrößerung (immers. Objekt. $1/11''$, Okul. 18) gab wirklich keine Andeutungen irgendwelcher Struktur; man konnte aber mit der Zeit einen Zerfall der Gallerten in Niederschläge anderer Arten, welche schon eine körnige Struktur hatten, beobachten. Über diese Körnerteilchen amorpher Niederschläge schrieb ich im Referate meines Vortrags vom 6. April 1906 folgendes:

„Die Teilchen amorpher Niederschläge sind entweder kristallinische Individuen von unregelmäßiger Begrenzung oder Zusammenhäufungen derselben, jedoch von ultramikroskopischen Dimensionen“ (S. 644).

In meiner Mitteilung vom 1. Februar 1907 habe ich die Meinung geäußert, daß die Gelatine- und Agar-Gallerten,

„ebenso wie die BaSO_4 -Gallerten zweiphasige Systeme sind“ (d. h. Fl + F).

Nachdem ich die Möglichkeit erhielt mit dem Ultramikroskop zu arbeiten, fing ich an, die Ultramikrostruktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten anorganischer und organischer Stoffe sowohl wie den Mechanismus der Prozesse des Lösens und des Gelatinierens organischer Kolloide (z. B. Gelatine und Agar) zu untersuchen. Schon aus dem Sitzungsprotokoll vom 5. April 1907 (S. 619) sieht man, daß ich meine Mitteilung durch Versuche und Demonstrationen von Mikro- und Ultramikrophotographien, welche die kristallinische Struktur sog. „amorpher und gallertartiger Stoffe“ aufklärten, illustrierte. In derselben Sitzung machte ich auch eine Separatmitteilung: „Ultramikroskopische Struktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten“¹⁾.

Folgendes ist eine wörtliche Übersetzung des kurzen Referats meines erwähnten Vortrags:

„Die Untersuchung wurde mit den Apparaten Zsigmondy-Siedentopf (Spalt-Ultramikroskop) und C. Reichert (Spiegelkondensor) ausgeführt; der letzte Apparat ist in vielen Beziehungen bequemer als der erste, doch kann er ihn nicht vollständig ersetzen.

Für die Objektivität der Untersuchungen über die Struktur amorpher und gallertartiger Körper wurde dem Ultramikroskop eine photographische Kamera angefügt; dieselbe lieferte sehr gute Resultate.

Das ultramikroskopische Bild der Struktur der Gallerten ist, wie zu erwarten war, eine unmittelbare Fortsetzung des mikroskopischen: die gallertartigen, mikroskopisch undifferenzierbaren Häutchen (Schichten) bestehen aus Milliarden winziger Kriställchen; die Gallerten jedoch, die bei maximalen Konzentrationen der reagierenden Lösungen erhalten wurden, sind selbst nach Verlauf einiger Stunden noch ultramikroskopisch undifferenziert, was sich nicht nur durch die noch geringe Größe der Kriställchen, sondern auch aus ihrer dichten Aneinanderlagerung erklärt.

Im Ultramikroskop läßt sich der Umkristallisationsprozeß plastisch verfolgen, der im Zerfall des Häutchens in kleinste, teilweise sich bewegende Teilchen vor sich geht.“ (S. 621, 1907.)

Von 1907 an habe ich wiederholt mikro- und ultramikroskopisch sowohl den Lösungs- wie auch den Gelatinierungsprozeß organischer

¹⁾ P. P. von Weimarn, Journ. Russ. Chem. Ges. 39, 621 (1907).

Kolloide untersucht. Über diese Untersuchungen (speziell über Ultramikroskopie des Lösens von Gelatinegallerte) hat auch Wo. Ostwald sowohl in seiner Abhandlung vom Juli 1908 (Koll.-Zeitschr. Bd. 3, 28), wie auch in seinem „Grundriß der Kolloidchemie“ (1. Aufl., S. 377 [1909]) berichtet.

Außerdem sind die wesentlichsten Resultate aller meiner Arbeiten über Gallertstrukturen in der Koll.-Zeitschrift erschienen, oder man findet sie in meinem Buch: „Grundzüge der Dispersoidchemie“¹⁾.

Der Grundsatz aus meinen ultramikroskopischen Untersuchungen lautet: Die primäre Ultramikrostruktur gallertartiger Niederschläge und Gallerten ist eine feinkörnige (diese Körner können natürlich auch Aggregate noch feinerer Körner sein); die übrigen Strukturen der Gallerten sind sekundäre Strukturen.

Zu demselben Schluß, jedoch erst im Jahre 1911—1912, sind auch R. Zsigmondy²⁾ und W. Bachmann auf Grund ihrer ultramikroskopischen Untersuchungen gekommen d. h. um einige Jahre später als ich. Trotzdem wird die Feststellung der Ultramikrostruktur der Gallerten gewöhnlich ausschließlich R. Zsigmondy und W. Bachmann zugeschrieben.

Ich erlaube mir hier ganz bestimmt zu behaupten, daß die ersten Untersuchungen über die Ultramikrostruktur der Gallerten und die ersten Ultramikrophotographien dieser Struktur von mir im Laboratorium für physikalische Chemie des Berginstituts zu St. Petersburg ausgeführt wurden.

In voller Überzeugung, daß die Geschichte der Wissenschaft die Verdienste eines jeden Forschers anerkennen wird, schließe ich meine kurze historische Übersicht der Entwicklung einiger Fragen und Ideen der Kolloidlehre; der Ideen, welche die Kolloidlehre in den Jahren 1906—1907 auf die Höhe einer neuen, umfangreichen wissenschaftlichen Disziplin — der Dispersoidologie — gebracht haben.

¹⁾ S. auch meine Abhandlungen über diese Frage: Koll.-Zeitschr. 10, 131; 11, 239, 316 (1912); diese Abhandlungen enthalten zugleich Hinweise auf meine Arbeiten über Gallertstrukturen.

²⁾ R. Zsigmondy, welcher in bezug auf diese Frage objektiver als andere gewesen ist, zitiert meine deutsche (warum nicht die russische?) Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 4, 133 (1909); alles was auf der von R. Zsigmondy angegebenen Seite steht, steht auch in der Koll.-Zeitschr. 2, 78, 1907.

Meinen ersten Vortrag habe ich zu Ende geführt, und ich erlaube mir die Hoffnung auszusprechen, daß meine Darlegung klar genug gewesen ist, und daß es Ihnen keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hat, sich dessen Inhalt anzueignen.

Jetzt, meine Herren, gehe ich zu meinem zweiten Vortrage über. Dieser Vortrag trägt den Titel:

„Der Mechanismus des wahren und des kolloiden Lösens und Niederschlagens.“

Berichtigungen.

Seite 7	Zeile 5 von unten	lies: Cs_2SO_4	statt: Ca_2SO_4
" 28	Fig. 21	umdrehen	steht auf dem Kopf
" 67	Zeile 1 von oben	lies: Cs	statt: Ce
" 95	" 1 von oben	" 10^6	" 10
" 104	" 2 von unten	" rechten	" linken
" 112	" 21 von oben	" befindet ¹⁾	" befindet
" 112	" 11 von unten	" J. B. Kahan ²⁾	" J. B. Kahan ¹⁾
" 112	" 2 von unten	" Fußnote ²⁾	" Fußnote ¹⁾
" 118	" 1 von unten	" CoSO_4	" CO_2SO_4
" 120	" 14 von unten	" entstehen praktisch sofort Suspensionen	" entstehen praktisch Suspensionen
" 123	" 13 von unten	" nach 3 Stunden	" nach 33 Stunden
" 124	" 17 von oben	" „Agar 3“	" „Agar 4“
" 148	" 14 von unten	" 1_{70} mm	" 1_{10} mm
" 192	" 14 von oben	" $t_{\text{lim}} > t_{10} > t_{\text{lim}}$	" $t_{\text{lim}} > t_{10} > t_{\text{lim}}$
" 254	" 12 von oben	" untersuchen ²⁾	" untersuchen ¹⁾
" 254	" 16 von oben	" ausgeschlossen ³⁾	" ausgeschlossen ²⁾
" 255	Fußnote gehört auf Seite 254 unter Nr. 3		
" 322	im Diagramm sind die Temperaturen mit Minuszeichen zu verstehen		
" 329	Die \leftarrow \rightarrow Zeichen unten müssen verschieden lang sein. Das erste etwa doppelt so groß, das dritte etwa halb so groß als das mittlere		
" 387	" 2 von unten	(Fußnote) lies: „Kolloid-Zeitschrift“ statt: „Kolloidchem. Beihefte“	
" 387	" 3 von unten	(Fußnote) „ „Kolloid-Zeitschrift“ 7 „ „Kolloidchem. Beihefte“ 1	
" 405	" 2 von unten	" XVIII	" XVII
" 476	Die Fußnote auf Seite 476 gehört auf die Seite 477, und bezieht sich auf das Wort „Ursache ¹⁾ “. Zeile 22 von oben		
" 479	" 7 von oben	lies: Sept. 1905	statt: Sept. 1906
" 488	" 18 von oben	" April 1907	" April 1905